

# Metoda konfigurační interakce

Šárka Gregorová, 2013

## Úvod

Počítáme-li stav elektronového systému molekuly pomocí Hartreeho nebo Hartreeho–Fockových rovnic (viz otázku *Hartreeho a Hartreeho–Fockovy rovnice*), uvažujeme celkovou elektronovou vlnovou funkci jako součin jednoelektronových vlnových funkcí resp. jako jeden Slaterův determinant. V takovém případě ale nezapočítáváme vztah (korelace) mezi pohyby jednotlivých elektronů resp. započítáváme pouze statické korelace pro paralelní spiny (viz otázku *Korelační energie*). To je špatně, neboť elektrony v obalu molekuly se vzájemně ovlivňují coulombovskými interakcemi – mají stejný náboj, takže se odpuzují. Energie, kterou takto zanedbáváme, se jmenuje korelační energie (viz otázku *Korelační energie*). Řešením je použít metodu konfigurační interakce.

## Metoda konfigurační interakce

Místo jednoho Slaterova determinantu jako v případě Hartreeho–Fockových rovnic rozvíjíme hledanou mnohaelektronovou funkci do báze Slaterových determinantů vytvořených z jednoelektronových vlnových funkcí. Ty tvoří úplný systém, tudíž i Slaterovy determinanty tvoří úplný systém. Rozvoj vlnové funkce do Slaterových determinantů zapíšeme jako

$$\psi = c_0\phi_0 + \sum_i \sum_a c_i^a \phi_i^a + \sum_{i<j} \sum_{a<b} c_{ij}^{ab} \phi_{ij}^{ab} + \dots, \quad (1)$$

kde  $\Phi_0$  označuje Slaterův determinant pro základní stav systému,  $\Phi_i^a$  Slaterův determinant pro monoexcitovaný stav systému, přičemž obsazený stav  $i$  z  $\Phi_0$  byl nahrazen neobsazeným stavem  $a$  z  $\Phi_0$  atd.  $c_0$ ,  $c_i^a$  atd. jsou koeficienty rozvoje. Ty určíme Ritzovým variačním postupem.

Ve výpočtech se nepoužívá zpravidla úplný systém Slaterových determinantů (to lze jen pro malé molekuly), ale zahrnují se jen ty s nejnižší excitovanými stavy. Tyto metody se pak označují např. CI-S, CI-SD, CI-SDT, CI-SDTQ atd., kde S označuje monoexcitované Slaterovy determinanty, D biexcitované, T triexcitované a Q tetraexcitované.

Často používanou metodou je metoda CI-SD. V případě uzavřené slupky dává biexcitovaný stav zhruba 90% korelační energie.

Metodu konfigurační interakce lze použít pro ab-initio výpočty i pro semiempirické výpočty. V případě ab-initio výpočtů je však třeba zahrnout desítky i stovky tisíc konfigurací a výpočet je tedy složitý z hlediska paměti a výpočetního času počítače. To se může zmírnit vhodným využitím např. symetrie molekuly, vynecháním excitací vnitřních elektronů, vynecháním excitací do určitých slupek apod.

Nevýhodou CI-SD je pomalá konvergence k hodnotě korelační energie a nesprávná závislost na počtu elektronů molekuly. Pro 100elektronovou molekulu už dává pouze asi 60% korelační energie. Proto bývá častěji používáno metod jiných (metoda vázaných klastrů, Mollerova-Plessetova atd.)

**Zdroj** Lubomír Skála: Kvantová teorie molekul