

# Ab initio výpočty v chemii a biochemii

**Doc. RNDr. Ing. Jaroslav Burda, CSc.,**

jaroslav.burda@mff.cuni.cz

**Dr. Vladimír Sychrovský**

vladimir.sychrovsky@uochb.cas.cz

## Studijní literatura

- Szabo A., Ostlund N.S. Modern Quantum Chemistry, McGraw-Hill 1989
- Lubomír Skála, Kvantová teorie molekul, Karolinum Praha 1995
- Fišer J. Úvod do kvantové chemie, Academia Praha 1983

## Elektronový systém

Větší atomy či molekuly představují mnoha-eletronový systém,, jehož řešení není jednoduché. Systém je popsán mnoha-elektronovým operátorem – Hamiltonián. Vlnová funkce je složena ze Slaterova determinantu či lineární kombinace těchto determinantů.

Naším zájmem je nalézt řešení časově nezávislé Schrödingerova rovnice:

$$H |\Phi\rangle = E |\Phi\rangle$$

kde  $H$  ... Hamiltonián systému  $M$  jader (A, B) a  $N$  elektronů (i, j). U molekul je řešení vlnové rovnice obtížnější – úloha s nižší symetrií a s mnoha částicemi.

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \\ + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

(v atomových jednotkách)

## Mnoha-elektronový Hamiltonián

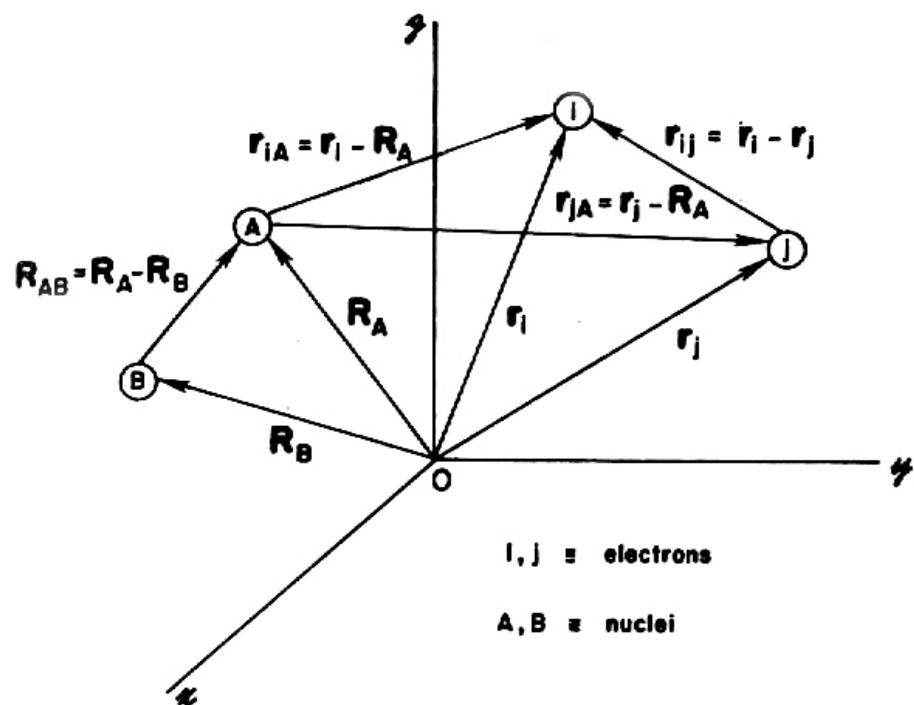


Figure 2.1 A molecular coordinate system:  $i, j$  = electrons;  $A, B$  = nuclei.

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \\
 & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{v atomových jednotkách})
 \end{aligned}$$

## Born – Oppenheimerova aproximace

Stěžejní aproximace kvantové chemie.

Z tří řádového rozdílu hmotností jader a elektronů, můžeme uvažovat pohyb elektronů v poli fixních jader. Elektronový Hamiltonián v poli fixních jader:

$$H_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

- Schrodingerova elektronová rovnice

$$H_{elec} |\Phi_{elec}\rangle = E_{elec} |\Phi_{elec}\rangle$$

- Elektronová vlnová funkce – funkce polohy elektronů, (jader jen parametricky)

$$\Phi_{elec} = \Phi_{elec} \left( \{r_i\}; \{R_A\} \right)$$

- Elektronová energie

$$E_{elec} = E_{elec} \left( \{R_A\} \right)$$

Celková energie (pro fixovaná jádra) zahrnuje konstantu jaderné repulze:

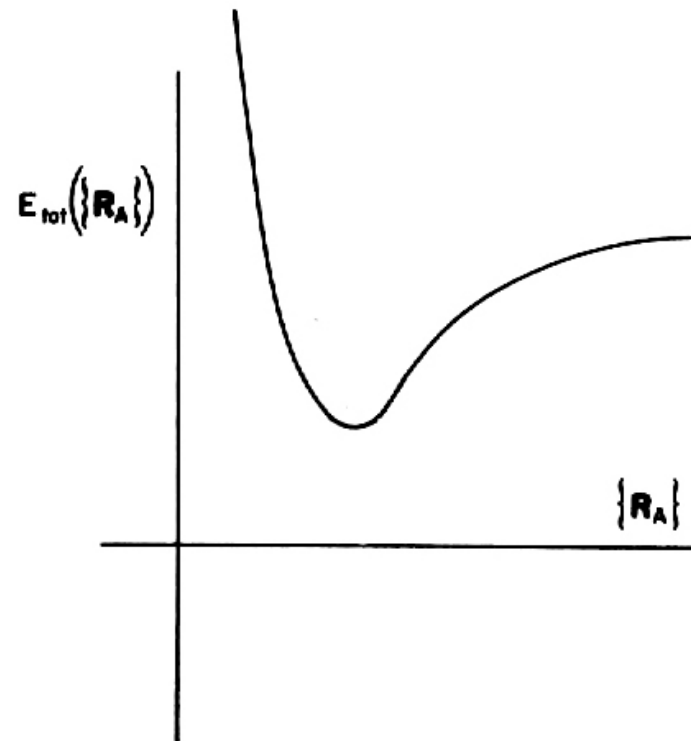
$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Rychle se pohybující elektrony vytvářejí nábojový oblak – efektivní pole pro jádra. Jaderný Hamiltonián – pohyb jader v poli elektronů

$$H_{nucl} = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{tot}(\{R_A\})$$

$$\Phi_{nucl} = \Phi_{nucl}(\{R_A\})$$

$$|\Phi\rangle = |\Phi_{elec}\rangle |\Phi_{nucl}\rangle$$



## Spin a antisymetrie

- Kompletní popis elektronu v kvantové mechanice zahrnuje koordináty a spin:

$$\mathbf{x} = \{\mathbf{r}, \omega\}, \quad \Phi(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

- SPIN – neoddělitelná vlastnost částice. Spinové funkce tvoří úplný a ortonormální systém. Spinové části vlnových funkcí splňují vlastní relace ortonormality.

$$\int d\omega \alpha^*(\omega) \alpha(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega) \beta(\omega) = 1$$

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$$

$$\int d\omega \alpha^*(\omega) \beta(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega) \alpha(\omega) = 0$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

- ANTISYMETRIE vůči záměně dvou elektronů – Pauliho vylučovací princip:

$$\Phi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Phi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N)$$

## Orbitaly, Slaterovy determinanty, báze ...

Definujme orbital jako vlnovou funkci jedné částice – elektron.

Spinorbital – vlnová funkce  $\chi$ , která je složená s prostorové vlnové funkce (prostorový orbital) a ze spinové části:

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \text{nebo} \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases}$$

Př.: Mějme dvě sady ortonormálních prostorových orbitalů  $\{\Psi_i^\alpha(\mathbf{r})\}$  a  $\{\Psi_i^\beta(\mathbf{r})\}$  pro oba spiny, které ale nejsou ortonormální vůči sobě.  $S$  je matice překryvu.

$$\langle \Psi_i^\alpha(\mathbf{r}) | \Psi_j^\beta(\mathbf{r}) \rangle = S_{ij}$$

Dokažte, že sada vlnových funkcí složená z těchto dvou sad, doplněná o spinové části, tvoří ortonormální systém funkcí:

$$\langle \chi_i^\alpha(\mathbf{r}) | \chi_j^\beta(\mathbf{r}) \rangle = \delta_{ij}$$



## Hartreeho produkt

Jednodušší systém obsahující neinteragující elektrony (oproti obtížnému řešení plně interagujícího systému).

$$H = \sum_{i=1}^N h(i)$$

$h(i)$  je operátor kinetické i potenciální energie elektronu  $i$ . Může obsahovat elektron-elektronovou repulzi v zprůměrované tvaru.

$$h(i) \chi_j(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_j \chi_j(\mathbf{x}_i)$$

Vlastní funkce a vlatní číslo celkového Hamiltoniánu je pak

$$\Psi^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_k(\mathbf{x}_N)$$

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \cdots + \varepsilon_k$$

Hartree product není korelovaná vlnová funkce a nerespektuje antisymetrii.

Př.: Ukažte, že platí:

$$H \Psi^{HP} = E \Psi^{HP}$$

## Slaterovy determinanty

- pro zachování antisymetrie vlnové funkce – lineární kombinaci  $\Psi_{12}^{HP}$  a  $\Psi_{21}^{HP}$

$$\Psi_{12}^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2)$$

$$\Psi_{21}^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_1)$$

dostaneme vlnovou funkci, která již vyhovuje principu antisymetrie

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) - \chi_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_2) \right)$$

Př.: Ukažte, že je výsledná vlnová funkce normalizovaná.

Př.: Ukažte, že  $\Psi_{12}^{HP}$ ,  $\Psi_{21}^{HP}$  a  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$

jsou vlastními funkcemi Hamiltoniánu  $H = h(1) + h(2)$

s vlastním číslem  $E = \varepsilon_i + \varepsilon_j$

## Slaterův determinant

Antisymetrická vlnová funkce může být přepsána do tvaru determinantu- tzv. *Slaterův determinant*. Pro N-elektronový systém má tvar

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

Popisuje  $N$  elektronů obsazujících  $N$  spinorbitalů bez určení kde který elektron okupuje který orbital. Faktor  $(N!)^{-1/2}$  je normalizace.

Dále budeme používat zkrácenou notaci zápisu, kde nebudeme psát normalizační faktor a z determinantu použijeme jen diagonální členy

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_k(\mathbf{x}_N)\rangle$$

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_i \chi_j \cdots \chi_k\rangle$$

Př.: Dokaž, že je Slaterův determinant antisymetrický vůči záměně elektronů:

$$|\cdots \chi_m \cdots \chi_n \cdots\rangle = -|\cdots \chi_n \cdots \chi_m \cdots\rangle$$

Př.: Mějme  $|K\rangle = |\chi_i \chi_j\rangle$  a  $|L\rangle = |\chi_k \chi_l\rangle$

dokaž  $\langle K|L\rangle = \delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta_{jk}$

## Vlastnosti Hartree produktu

Spin-orbitaly

$$\chi_1(\mathbf{x}_1) = \psi_1(r_1)\alpha(\omega_1)$$
$$\chi_2(\mathbf{x}_2) = \psi_2(r_2)\beta(\omega_2)$$

$$\Psi_{1,2}^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_1(\mathbf{x}_1) \bullet \chi_2(\mathbf{x}_2)$$

$$\Psi_{2,1}^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_1(\mathbf{x}_2) \bullet \chi_2(\mathbf{x}_1)$$

$$\Psi_{1,2}^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \neq \Psi_{2,1}^{HP}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \quad \text{Elektrony jsou rozlišitelné}$$

$$P(x_1, x_2) = |\Psi_{1,2}^{HP}|^2 dr_1 dr_2 = |\psi_1(r_1)|^2 \bullet |\psi_2(r_2)|^2 dr_1 dr_2$$

Pravděpodobnos je daná produktem  $\rightarrow$  **nezávislost** výskytu elektronů v prostoru

## Vlastnosti Slaterova determinantu Korelace pohybu elektronů

Pravděpodobnost výskytu dvou elektronů v prostoru:

a) Pokud **mají opačný spin**

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \left| \chi_1(\mathbf{x}_1) \chi_2(\mathbf{x}_2) \right\rangle \quad \text{Antisymetrizace} \approx \text{„exchange“ efekt}$$

$$\chi_1(\mathbf{x}_1) = \psi_1(\mathbf{x}_1) \alpha(\omega_1)$$

$$\chi_2(\mathbf{x}_2) = \psi_2(\mathbf{x}_2) \beta(\omega_2)$$

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 &= \int d\omega_1 d\omega_2 |\Psi|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} [ |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2 ] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned}$$

*(smíšené členy vypadnou při integraci přes spinovou část,  
dva členy v [ ] díky nerozlišitelnosti el. průměrované 1/2)*

$$\text{Pokud } \psi_1 = \psi_2 \quad \Rightarrow \quad P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 \neq 0$$

Pohyb dvou elektronů s opačnými spiny **není** korelován.

!

b) Pokud **mají stejný spin**:

$$\chi_1(\mathbf{x}_1) = \psi_1(\mathbf{x}_1)\beta(\omega_1)$$

$$\chi_2(\mathbf{x}_2) = \psi_2(\mathbf{x}_2)\beta(\omega_2)$$

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \left\{ |\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2 + |\psi_1(\mathbf{r}_2)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_1)|^2 - \right. \\ \left. - [\psi_1^*(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_2^*(\mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_2) + \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2^*(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\psi_1^*(\mathbf{r}_2)] \right\}$$

Je-li  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ , pak  $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0 \dots$  *Fermiho díra*

Nulová pravděpodobnost překryvu elektronů.

**Závěr:**

- I. Slaterův determinant zahrnuje výměnnou (“exchange”) korelaci a to pouze v případě paralelních spinů.
- II. Pohyb elektronů s opačnými spiny není korelován.

# Hartree-Fockova aproximace (úvodní poznámky)

- Základní stav  $N$ -elektronového systému popsán Slaterovým determinantem

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N\rangle$$

- Aproximativní řešení dvoučásticového problému ( $1/r_{ij}$ )  
Elektrony vytváří **efektivní jednočásticový** potenciál.

- Základní stav: minimalizace  $E_0$  variačním principem

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$$

- Hartree-Fockovy rovnice

$$f(i) \chi(\mathbf{x}_i) = \varepsilon \cdot \chi(\mathbf{x}_i)$$

kde  $f(i)$  je efektivní **jednoelektronový** Fockův operátor

$$f(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i)$$

Hartree-Fockovy rovnice jsou nelineární a proto se řeší iterativně – procedura SCF.



## Molekula H<sub>2</sub> v minimální bázi

- MO-LCAO - rozvoj molekulových orbitalů ( $\psi$ ) do báze atomových orbitalů ( $\Phi$ ).

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu}(\mathbf{r})$$

- Minimální báze: na každý elektron jeden atomový orbital.

- Slaterův orbital  $\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} e^{-\zeta|\mathbf{r}-\mathbf{R}|}$  ( Přesné řešení )

- Gaussův orbital  $\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}|^2}$

- překryv dvou atomových orbitalů  $S_{12} = \int d\mathbf{r} \phi_1^*(\mathbf{r}) \phi_2(\mathbf{r})$

- Molekulové orbitaly pro H<sub>2</sub>

- 1. gerade  $\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{12})}} (\phi_1 + \phi_2)$

- 2. ungerade  $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{12})}} (\phi_1 - \phi_2)$

Př.: Ukaž, že  $\psi_1$  a  $\psi_2$  jsou ortonormální (a dvě Gaussovy fce nikoli).

## Řešení pro H<sub>2</sub> v minimální bázi

Spinorbitaly pro molekulu vodíku v minimální bázi:

dvě orbitální funkce  $\psi(\mathbf{r})$  minimální báze a spin  $\rightarrow$  čtyři spinorbitaly

$$\chi_1(\mathbf{x}) = \psi_1(\mathbf{r})\alpha(\omega) \equiv \psi_1$$

$$\chi_2(\mathbf{x}) = \psi_1(\mathbf{r})\beta(\omega) \equiv \bar{\psi}_1$$

$$\chi_3(\mathbf{x}) = \psi_2(\mathbf{r})\alpha(\omega) \equiv \psi_2$$

$$\chi_4(\mathbf{x}) = \psi_2(\mathbf{r})\beta(\omega) \equiv \bar{\psi}_2$$

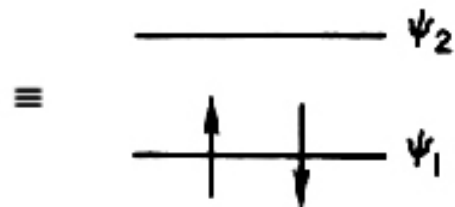
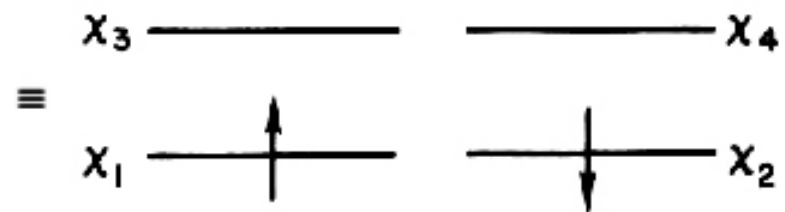
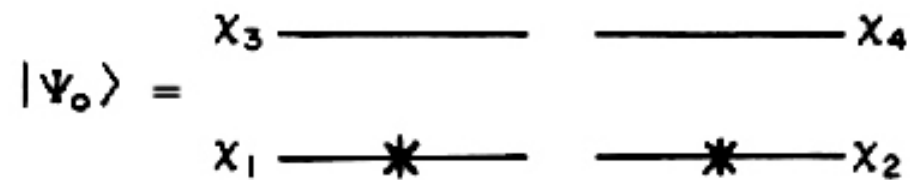
$$f \chi_1(\mathbf{x}) = \varepsilon_1 \cdot \chi_1(\mathbf{x}), \varepsilon_1 = \varepsilon_2 < \varepsilon_3 = \varepsilon_4$$

- HF základní stav molekuly vodíku

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1\rangle = |1\bar{1}\rangle$$

Samostatně: Umět rozepsat  $|\psi_0\rangle$ .

## Reprezentace HF základního stavu $H_2$ v minimální bázi



## Excitované stavy

- Řešení Hartree-Fockovy rovnice (v bázi  $K$  atomových orbitalů) je sada  $\{\chi_i\}$   $2K$  spinorbitalů

- Základní stav systému  $N$  elektronů:  $|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_a\chi_b \cdots \chi_N\rangle$

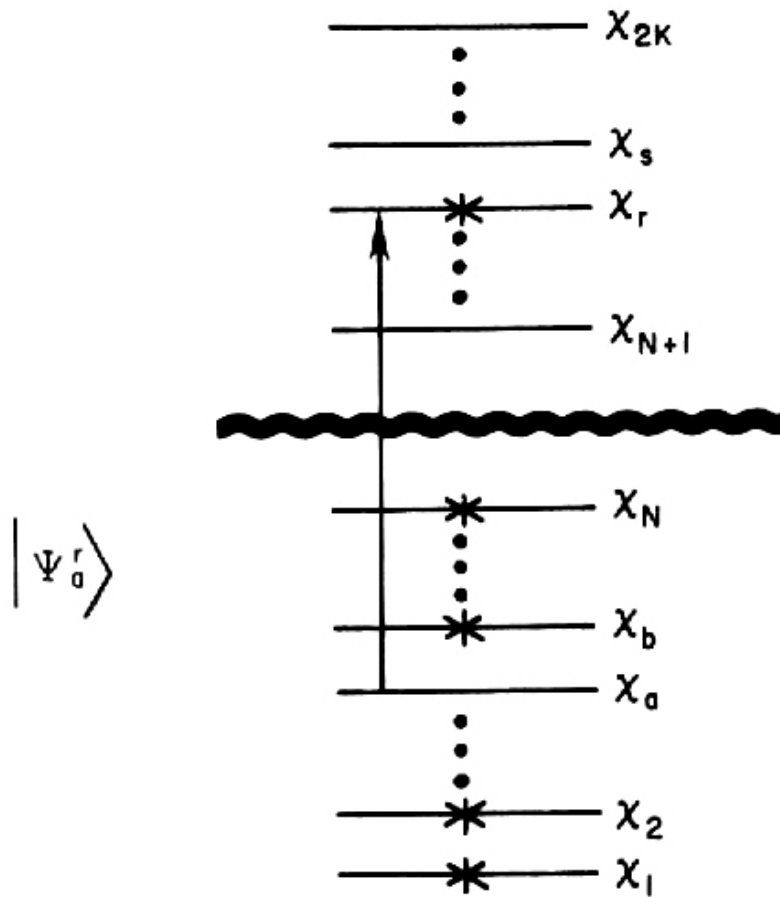
- Počet všech možných excitací:  
(rozdělují  $N$  elektronů mezi  $2K$  spinorbitalů)  $\binom{2K}{N} = \frac{(2K)!}{N!(2K-N)!}$

- Základní stav je referenční a další stavy odvozené od něj :

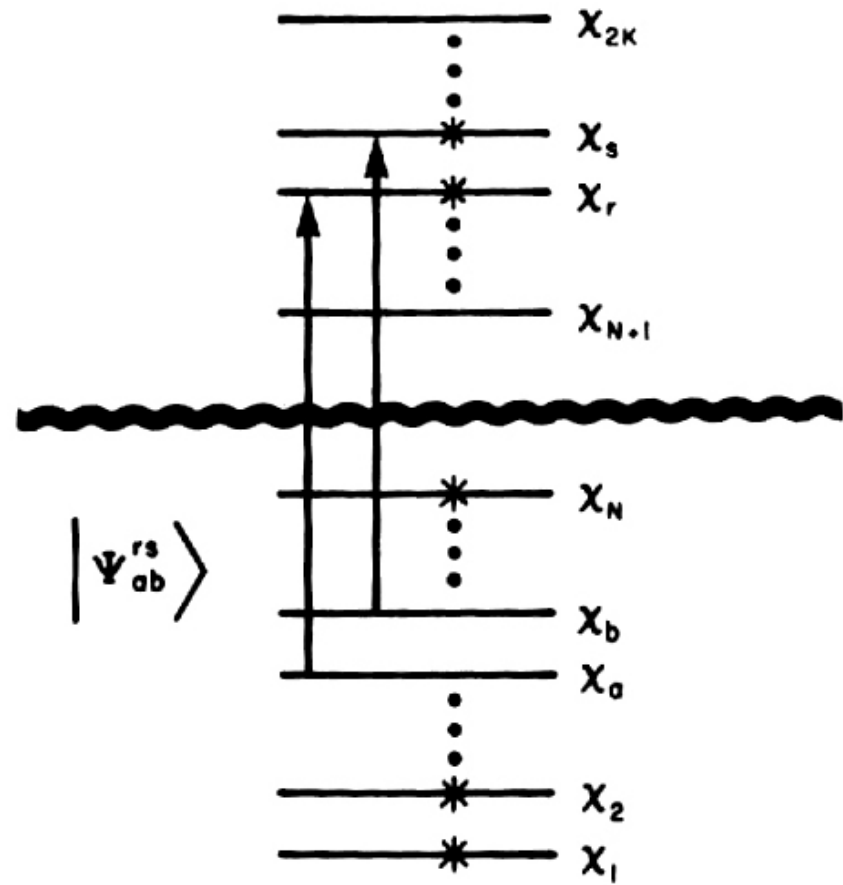
jednou excitovaný stav:  $|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_r\chi_b \cdots \chi_N\rangle$

dvakrát excitovaný stav:  $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1\chi_2 \cdots \chi_r\chi_s \cdots \chi_N\rangle$

## Excitované stavy – schématicky



Jednou excitovaný stav



Dvakrát excitovaný stav

## Rozvoj vlnové funkce do báze (obecná formulace)

Předpokládejme úplný set báзовých funkcí  $\{\chi_i\}$

- libovolná funkce jedné proměnné lze napsat rozvojem do báze

$$\Phi(x_1) = \sum_i a_i \chi_i(x_1)$$

- libovolná funkce dvou proměnných

$$\Phi(x_1, x_2) = \sum_i a_i(x_2) \chi_i(x_1), \quad a_i(x_2) = \sum_j b_{ij} \chi_j(x_2)$$

$$\Phi(x_1, x_2) = \sum_{ij} b_{ij} \chi_i(x_1) \chi_j(x_2)$$

Antisymetrie:  $\Phi(x_1, x_2) = -\Phi(x_2, x_1) \quad [b_{ij} = -b_{ji}, b_{ii} = 0]$

$$\begin{aligned} \Phi(x_1, x_2) &= \sum_i \sum_{j>i} b_{ij} [\chi_i(x_1) \chi_j(x_2) - \chi_j(x_1) \chi_i(x_2)] = \\ &= \sum_{i<j} \sqrt{2} b_{ij} |\chi_i \chi_j \rangle \end{aligned}$$

Přesná vlnová fce (v rámci AO limitu) je daná **úplným** rozvojem do Slaterových determinantů. (*Argument úplnosti prostoru.*)

## Přesná vlnová funkce a CI

- Přesnou vlnovou funkci  $N$ -elektronů lze tedy vyjádřit jako rozvoj (lineární kombinaci) **VŠECH** Slaterových determinantů vytvořených z HF řešení  $\{\chi_i\}$

$$|\Phi\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{r=N+1}^{\infty} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b} \sum_{r<s} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c} \sum_{r<s<t} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots$$

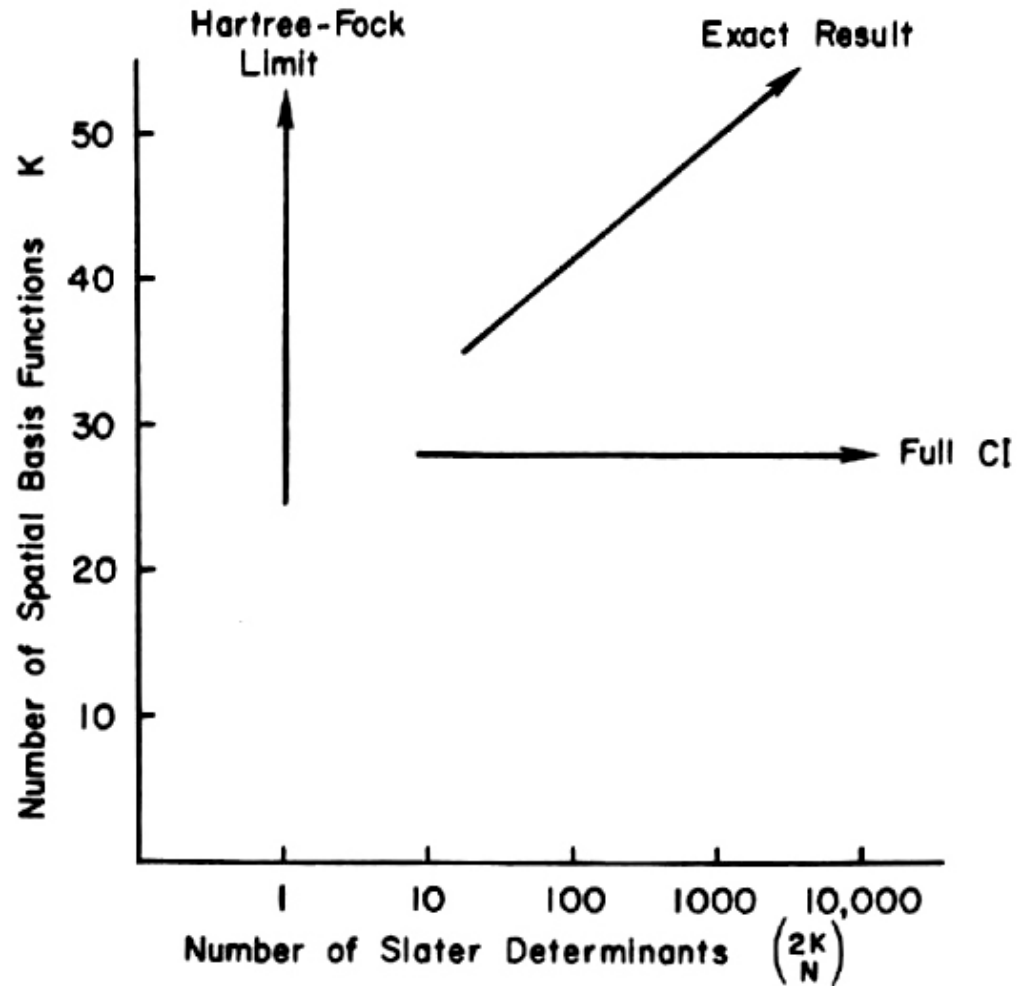
- Tato metoda se nazývá **konfigurační interakce (CI)**
- Korelační energie – korelace pohybu elektronů s opačnými spiny, která není zahrnuta v Hartree-Fockově aproximaci

- přesná (nerelat.) energie Hamiltoniánu  $\langle \Phi | H | \Phi \rangle = \mathcal{E}_0$

- Hartree-Fockova limita  $\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = E_0$

$$E_{corr} = \mathcal{E}_0 - E_0$$

## Hartree-Fock, Full CI & přesné řešení



Dependence of calculations on size of one-electron and  $N$ -electron basis sets.



## FCI pro molekulu vodíku v minimální bázi

- v praktických výpočtech **nelze** použít nekonečný rozvoj
- *Full CI* – použití konečného počtu AO funkcí a využití všech možných kombinací Slaterových determinantů

- 2 elektrony  $\Rightarrow$  4 spinory

- FCI ... 6 možných orbitalů

$$\binom{2K}{N} = \binom{4}{2} = 6$$

- základní stav má gerade symetrii

$$|\Phi_0\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + c_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} |\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\rangle$$

$$|\Psi_0\rangle = |1\bar{1}\rangle$$

$$\begin{array}{l} u \text{ --- } 2 \\ g \uparrow\downarrow 1 \end{array}$$

$$|\Psi_1^2\rangle = |2\bar{1}\rangle$$

$$\begin{array}{l} u \text{ } \uparrow \text{ --- } 2 \\ g \text{ --- } \downarrow \text{ --- } 1 \end{array}$$

$$|\Psi_1^{\bar{2}}\rangle = |\bar{2}\bar{1}\rangle$$

$$\begin{array}{l} u \text{ --- } \downarrow \text{ --- } 2 \\ g \text{ --- } \downarrow \text{ --- } 1 \end{array}$$

$$|\Psi_1^2\rangle = |12\rangle$$

$$\begin{array}{l} u \text{ } \uparrow \text{ --- } 2 \\ g \text{ } \uparrow \text{ --- } 1 \end{array}$$

$$|\Psi_1^{\bar{2}}\rangle = |1\bar{2}\rangle$$

$$\begin{array}{l} u \text{ --- } \downarrow \text{ --- } 2 \\ g \text{ } \uparrow \text{ --- } 1 \end{array}$$

$$|\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\rangle = |2\bar{2}\rangle$$

$$\begin{array}{l} u \text{ } \uparrow\downarrow \text{ --- } 2 \\ g \text{ --- } \text{ --- } 1 \end{array}$$

## FCI pro molekulu vodíku v minimální bázi

- základní stav má gerade symetrii, takže vlnová funkce má tvar rozvoje

$$|\Phi_0\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + c_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} |\Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}}\rangle$$

- hodnotu rozvojových koeficientů získáme diagonalizací FCI matice Hamiltoniánu v bázi konfiguračních funkcí

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_0 | \mathbf{H} | \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} \rangle \\ \langle \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} | \mathbf{H} | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} | \mathbf{H} | \Psi_{1\bar{1}}^{2\bar{2}} \rangle \end{pmatrix}$$

Př.: Minimální báze benzenu je tvořena 72 spinory. Vypočti

- velikost FCI matice
- počet jednoexcitovaných determinantů, a počet dvouexcitovaných