Στις τελευταίες σημειώσεις πού σάς έστειλα ἀναδείξαμε τούς λόγους γιά τούς ὁποίους ἡ περιγραφή ἑνός συστήματος μέ μία ὁρίζουσα Slater μόνο είναι πάρα πολύ φτωχή.

Θά δοῦμε στή συνέχεια πῶς μποροῦμε νά χρησιμοποιήσουμε τά spinorbitals πού προέκυψαν ἀπό τήν HF ὥστε νά κατασκευάσουμε ἄλλες ὁρίζουσες μέ γραμμικό συνδυασμό τῶν ὁποίων θα βελτιώσουμε σημαντικά τήν κυματοσυνάρτηση.

Θά δοῦμε δύο μεθόδους οἱ ὁποίες χρησιμοποιοῦν ὡς συνάρτηση ἀναφορᾶς τήν ὁρίζουσα HF. Λέγονται μέθοδοι ἀπλῆς ἀναφορᾶς (single reference) και είναι:

α) Configuration Interaction

β) Coupled Cluster

(οἱ μεταφράσεις δικές σας)

1. Ἀλληλεπίδραση ἀπεικονίσεων (Configuration Interaction)

Ξεκινώντας ἀπό ἕνα σύνολο βάσεως $\{\chi_i\}_n$ μέ πλῆθος n συναρτήσεων ἡ μέθοδος HF παράγει μέ ἕνα μοναδιαῖο μετασχηματισμό ἕνα σύνολο $\{\varphi_i\}_n$ "μοριακῶν τροχιακῶν" πλήθους n ἐπίσης. Ἀπό αὐτές ἕνας ἀριθμός N χρησιμοποιεῖται γιά νά φιλοξενήσουν τά ἠλεκτρόνια καί νά κατασκευασθεῖ ἡ ὀρίζουσα Slater. Ὅμως γιατί μόνο μία ὀρίζουσα; δηλ. μόνο ἕνα ἀντισυμμετροποιημένο γινόμενο; Στήν γενική περίπτωση γιά N ἠλεκτρόνια θά γράφαμε:

$$\psi(1,2,\ldots N) = \sum_{\alpha} c_\alpha \varphi_i(1)\varphi_j(2)\cdots\varphi_k(N)$$

δηλ. γραμμικός συνδυασμός ὅλων τῶν γινομένων πού μποροῦν νά δημιουργηθοῦν ἀπό τά $\{\varphi_i\}_n$. Σημειωτέον ὅτι $n > N$.

Τώρα ἐπειδή πρέπει ἡ συνολική συνάρτηση

πρέπει νά εἶναι ἀντισυμμετρική αὐτό μεταφράζεται σέ γραμμικό συνδυασμό ὁριζουσῶν Slater:

$$\psi(1,2,\dots N) = \sum_{\alpha} c_\alpha |\varphi_i \varphi_j \cdots \varphi_k| = \sum_{a} c_a |\Phi\rangle_a$$

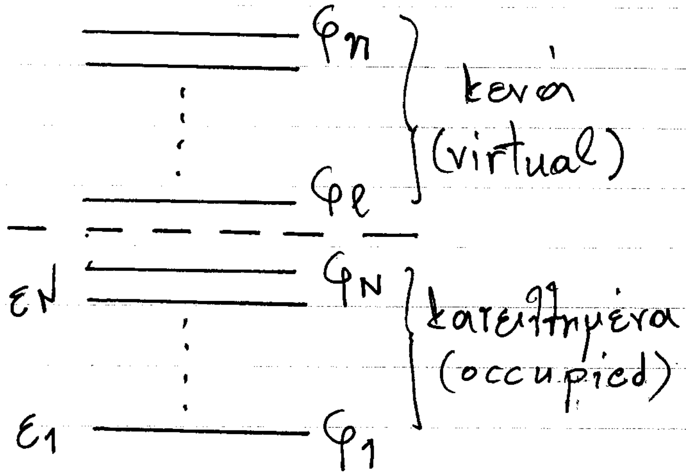
Οἱ ὁρίζουσες Slater προκύπτουν χρησιμοποιώντας ὅλους τούς δυνατούς συνδυασμούς τροχιακῶν ἀπό τό ὑπολογισμό HF, κατειλημμένων καί κενῶν.

Δηλ.

$$\underbrace{\varphi_i \varphi_j \cdots \varphi_N}_{\text{occupied}} \; \underbrace{\varphi_\ell \varphi_m \cdots \varphi_n}_{\text{virtual}}$$

κάνοντας ὅλες τίς δυνατες "διεγέρσεις" ἀπό τήν ὁρίζουσα HF ἤτοι ἀντικαθιστώντας 1 ἤ 2 ἤ ... ἤ N τροχιακά μέ ἀντίστοιχα κενά.

Σχηματικά ἀπεικονίζουμε τά spinorbitals φ_i τοῦ ὑπολογισμοῦ HF ἀνάλογα μέ τίς ἐνέργειες Fock ε_i:



Ἡ ὁρίζουσα HF θά εἶναι:

$$|\Phi_0\rangle = |\varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_N|$$

Μποροῦμε ὅμως ἀπό τήν $|\Phi_0\rangle$ νά κατασκευάσουμε ἄλλες ὁρίζουσες ἀντικαθιστώντας κάποια ἤ ὅλα ἀπό τά $\varphi_1, \varphi_2, \ldots \varphi_N$ μέ κενά spinorbitals πού ἐπίσης ἔχουν προέλθει ἀπό τόν ὑπολογισμό H-F.

Ἔτσι π.χ θά ἔχουμε:

ἁπλῆ ἀντικατάσταση (ἤ διέγερση): $|\Phi_1^l\rangle = |\varphi_l \varphi_2 \cdots \varphi_N|$

γενικῶς $|\Phi_a^r\rangle$

διπλῆ ἀντικατάσταση: $|\Phi_{12}^{lm}\rangle = |\varphi_l \varphi_m \cdots \varphi_N|$

γενικῶς $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$

Καί γενικώτερα πολλαπλῆ διέγερση:

$$|\Phi_{abc\ldots}^{rst\ldots}\rangle$$

Ἡ συνάρτηση θὰ γράφεται:

$$|\psi\rangle = c_0|\Phi_0\rangle + \sum_{r,a} c_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{a<b,\, r<s} c_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{a<b<c,\, r<s<t} c_{abc}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \cdots$$

Κάνοντας ὅλους τοὺς δυνατοὺς συνδυασμοὺς ἔχουμε μία πλήρη ἀλληλεπίδραση ἀπεικονίσεων (Full CI) γιὰ τὸ δεδομένο σύνολο βάσεως.

Στὴ συνέχεια πρέπει αὐτὴ ἡ συνάρτηση νὰ βελτιστοποιηθεῖ γιὰ τὴν ἐνέργεια ὡς πρὸς τοὺς συντελεστὲς τοῦ ἀναπτύγματος. Θὰ ἐλαχιστοποιηθεῖ ἡ ποσότης:

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} =$$

$$= \frac{\left\langle \sum_a c_a \Phi_a \middle| \hat{H} \middle| \sum_b c_b \Phi_b \right\rangle}{\left\langle \sum_a c_a \Phi_a \middle| \sum_b c_b \Phi_b \right\rangle}$$

καὶ θὰ πρέπει: $\frac{\partial E}{\partial c_a} = \frac{\partial E}{\partial c_b} = \cdots = 0$

Ὅπως ἔχουμε δεῖ ἀπὸ τὴν γραμμικὴ θεωρία παραλλαγῶν αὐτὸ ὁδηγεῖ σὲ ἕνα σύνολο ἐξισώσεων (πλῆθους N)

$$\sum_{j=1}^{N} c_j (H_{ij} - E S_{ij}) = 0 \quad , i = 1, 2, \ldots N$$

ἢ ὑπὸ μορφὴ μητρῶν: $Hc = ESc$

Στὴν περίπτωση ποὺ συνήθως ἰσχύει δηλ. $S = I$ (τὸ σύνολο τῶν ὁριζουσῶν Slater εἶναι ὀρθοκανονικὸ ἐὰν καὶ τὸ $\{\varphi_i\}$ εἶναι ὀρθοκανονικό)

τότε $Hc = Ec$

δηλ. ἕνα πρόβλημα ἰδιοτιμῆς, δηλαδὴ πρέπει νὰ διαγωνοποιηθεῖ ἡ μήτρα H στὸν χῶρο $\{\Phi_i\}$, ὅπου $H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$. Ἀπὸ τὴν διαγωνιοποίηση θὰ προκύψουν n διαφορετικὲς τιμὲς E_n ἐνέργειας μὲ ἀντίστοιχες κυματοσυναρτήσεις $\Psi_n = \sum_i c_{in} |\Phi_i\rangle$

Ἡ χαμηλότερη ἐνέργεια προσεγγίζει τὴν (πραγματική) ἐνέργεια τῆς θεμελιώδους καταστάσεως τοῦ συστήματος ἐνῶ ὅπως ἀποδεικνύεται οἱ ἀνώτερες τιμές προσεγγίζουν (εἶναι ἄνω ὅρια) τὶς διηγερμένες καταστάσεις του. (Θ. McDonald)

Ἡ ἐνέργεια βελτιώνεται σημαντικὰ καὶ ἡ διαφορὰ $E_{CI} - E_{HF} = E_{corr}$ ὀνομάζεται ἐνέργεια συσχετισμοῦ (correlation energy) καὶ ὀφείλεται κυρίως στὴν μεγιστοποίηση τῶν ἀποστάσεων μεταξὺ ἠλεκτρονίων μὲ ἀποτέλεσμα τὴν ἐλαχιστοποίηση τῶν ἀπώσεων. (dynamical correlation)

Βεβαίως ἕνα μέρος τῆς ἐνέργειας συσχετισμοῦ ὀφείλεται καὶ στὸ γεγονὸς ὅτι σὲ κάποιες περιπτώσεις χρειάζονται ἐπὶ πλέον ὀρίζουσες γιὰ τὴν ὀρθὴ περιγραφή τοῦ συστήματος. (non-dynamical correlation).

Παράδειγμα H_2

Όπως είδαμε προηγούμενα χρησιμοποιώντας ένα ελάχιστο βασικό σύνολο $\{s_a, s_b\}$ ή μέθοδος HF δίνει δύο χωρικά τροχιακά:

$$\varphi_1 = N(s_a + s_b) \quad \text{καί} \quad \varphi_2 = N'(s_a - s_b)$$

Μέ αυτά μπορώ νά σχηματίσω τίς εξής συναρτήσεις λαμβάνοντας υπ' όψιν καί τό spin $(S=0)$.

$$\Phi_A = |\varphi_1 \bar{\varphi}_1|, \quad \Phi_B = |\varphi_2 \bar{\varphi}_2|, \quad \Phi_C = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{|\varphi_1 \bar{\varphi}_2| - |\bar{\varphi}_1 \varphi_2|\right\}$$

Η συνολική κυματοσυνάρτηση θά γραφεί:

$$\Psi = C_A \Phi_A + C_B \Phi_B + C_C \Phi_C = \sum_i C_i \Phi_i$$

Η ελαχιστοποίηση τής ενέργειας θά δώσει:

$$\sum_{j=A}^{C} C_j (H_{ij} - E S_{ij}) = 0 \quad , \quad i = A, B, C$$

πιό αναλυτικά καί δεδομένου ότι $S_{ij} = \delta_{ij}$

(δηλ. Φ_A, Φ_B, Φ_C είναι ὀρθοκανονικό σύνολο):

$$C_A(H_{AA}-E) + C_B H_{AB} + C_C H_{AC} = 0$$
$$C_A H_{BA} + C_B(H_{BB}-E) + C_C H_{BC} = 0$$
$$C_A H_{CA} + C_B H_{CB} + C_C(H_{CC}-E) = 0$$

ὅπου τά ὁλοκληρώματα $H_{IJ} = \langle \Phi_I | \hat{H} | \Phi_J \rangle$ ὑπολογίζονται χρησιμοποιώντας τούς κανόνες Slater-Condon.

Θά πρέπει τώρα:
$$\begin{vmatrix} (H_{AA}-E) & H_{AB} & H_{AC} \\ H_{BA} & (H_{BB}-E) & H_{BC} \\ H_{CA} & H_{CB} & (H_{CC}-E) \end{vmatrix} = 0$$

ἡ ὁποία εἶναι μία ἐξίσωση $3^{ου}$ βαθμοῦ ὡς πρός E. Θά προκύψουν τρεῖς λύσεις E_1, E_2, E_3. Ἡ χαμηλότερη ἀντιστοιχεῖ στήν θεμελιώδη κατάσταση τοῦ H_2, ἐνῶ οἱ ἄλλες δύο σέ διηγερμένες.

Στή συνέχεια ἀντικαθιστώντας τά E_1, E_2, E_3 στό ἀνωτέρω σύστημα ἐξισώσεων βρίσκουμε τρεῖς λύσεις ἤτοι τρία σύνολα $\{c_A, c_B, c_C\}_{1,2,3}$ τά ὁποῖα ἀντιστοιχοῦν στίς τρεῖς κυματοσυναρτήσεις ψ_1, ψ_2, ψ_3. Οἱ τρεῖς αὐτές συναρτήσεις καθιστοῦν τήν μήτρα H διαγώνια:

$$\begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 \\ 0 & E_2 & 0 \\ 0 & 0 & E_3 \end{pmatrix}$$

Δηλ. οὐσιαστικά λύσαμε τήν:

$$(H - E \cdot I)c = 0$$

ὅπου I ἡ μοναδιαία μήτρα καί $c = \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \\ c_C \end{pmatrix}$

Ἡ δομή τῆς μήτρας CI

Τά μητροστοιχεῖα $\langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$ ὑπολογίζονται μέ βάση τούς κανόνες Slater-Condon καί εἶναι μηδενικά γιά ὁρίζουσες πού διαφέρουν παραπάνω ἀπό δύο τροχιακά. Ἐπίσης εἶναι μηδενικά τά μητροστοιχεῖα μεταξύ τῆς ὁρίζουσας ἀναφορᾶς HF καί τῶν ἁπλῶς διηγερμένων. Τό τελευταῖο εἶναι τό <u>θεώρημα Brillouin</u> καί τό ἀποδεικνύουμε:

Σύμφωνα μέ τούς κανόνες Slater-Condon:

$$\langle \Phi_a^r | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = \langle \varphi_a | \hat{h} | \varphi_r \rangle + \sum_j \langle \varphi_a \varphi_j || \varphi_r \varphi_j \rangle$$

$$= \langle \varphi_a | \hat{h} | \varphi_r \rangle + \langle \varphi_a | \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) | \varphi_r \rangle$$

$$= \langle \varphi_a | \hat{h} + \sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j) | \varphi_r \rangle = \langle \varphi_a | \hat{f} | \varphi_r \rangle = \varepsilon_r \langle \varphi_a | \varphi_r \rangle = 0$$

Ἔτσι:

$$
H = \begin{array}{c|ccccc}
 & \Phi_0 & \Phi_S & \Phi_D & \Phi_T & \Phi_Q \cdots \\
\hline
\Phi_0 & \langle \Phi_0|\hat{H}|\Phi_0\rangle & & & & \\
\Phi_S & 0 & \langle S|\hat{H}|S\rangle & & & \\
\Phi_D & \langle D|\hat{H}|\Phi_0\rangle & \langle D|\hat{H}|S\rangle & \langle D|\hat{H}|D\rangle & & \\
\Phi_T & 0 & \langle T|\hat{H}|S\rangle & \langle D|\hat{H}|T\rangle & \langle T|\hat{H}|T\rangle & \\
\Phi_Q & 0 & 0 & \langle Q|\hat{H}|T\rangle & \langle T|\hat{H}|Q\rangle & \langle Q|\hat{H}|Q\rangle \\
\vdots & & & & &
\end{array}
$$

Επειδή όπως βλέπουμε μόνο οί διπλές διεγέρσεις αλληλεπιδρούν απευθείας αναμένεται καί έχουν την μεγαλύτερη συνεισφορά πράγμα πού αποδεικνύεται.

Οί τριπλές, τετραπλές κλπ επιδρούν δευτερευόντως μέσω των μητροστοιχείων μέ τίς διπλές.

Όπου, $\Phi_S, \Phi_D, \Phi_T, \Phi_Q$ αντιπροσωπεύουν όλες τίς ορίζουσες μέ: Φ_S (single replacement), Φ_D (double replacement) Φ_T (triple), Φ_Q (quadruple), κλπ

Λήμμα: Εάν ένας Ερμιτειανός τελεστής $\hat{A}$ ο οποίος μετατίθεται με την $\hat{H}$ και έχει ιδιοσυναρτήσεις $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle$ με $\hat{A}|\phi_1\rangle = a_1|\phi_1\rangle$ και $\hat{A}|\phi_2\rangle = a_2|\phi_2\rangle$ με $a_1 \neq a_2$ τότε $\langle\phi_2|\hat{H}|\phi_1\rangle = 0$.

Απόδειξη: $\hat{A}|\phi_1\rangle = a_1|\phi_1\rangle \Rightarrow \hat{H}\hat{A}|\phi_1\rangle = a_1\hat{H}|\phi_1\rangle$

$$\Rightarrow \hat{A}\hat{H}|\phi_1\rangle = a_1\hat{H}|\phi_1\rangle \Rightarrow \langle\phi_2|\hat{A}\hat{H}|\phi_1\rangle = a_1\langle\phi_2|\hat{H}|\phi_1\rangle$$

$$\Rightarrow \langle\hat{A}\phi_2|\hat{H}|\phi_1\rangle = a_1\langle\phi_2|\hat{H}|\phi_1\rangle \Rightarrow$$

$$\Rightarrow a_2\langle\phi_2|\hat{H}|\phi_1\rangle = a_1\langle\phi_2|\hat{H}|\phi_1\rangle \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \underbrace{(a_1 - a_2)}_{\neq 0}\langle\phi_2|\hat{H}|\phi_1\rangle = 0 \Rightarrow \langle\phi_2|\hat{H}|\phi_1\rangle = 0$$

Αυτό σημαίνει ότι αν η Χαμιλτωνειανή μετατίθεται με κάποιον τελεστή όπως είναι το spin $\hat{S}^2$ ή κάποιες πράξεις συμμετρίας τότε τα μητροστοιχεία μεταξύ συναρτήσεων με διαφορετικές ιδιοτιμές του τελεστή θα μηδενίζονται. Ένα σημαντικό παράδειγμα είναι ο τελεστής $\hat{S}^2$ ο οποίος καθορίζει τό spin τοῦ συστήματος. Ἂν ἐργασθοῦμε μέ ἰδιο-συναρτήσεις τοῦ $\hat{S}^2$ (CSF) ἀντί γιά ὁρίζουσες μποροῦμε νά ξεχωρίσουμε π.χ τήν μήτρα CI γιά $S=0$ ἀπό τήν μήτρα γιά $S=1$ (triplets).

Τό ἴδιο ἰσχύει καί γιά συναρτήσεις πού ἀνήκουν σέ διαφορετικές irep. τῆς ὁμάδος συμμετρίας τοῦ μορίου. (irep: μή ἀναγωγίσιμες ἀναπαραστάσεις)

Τό μέγεθος τοῦ χώρου $\{\Phi_i\}$ τῶν ὁριζουσῶν CI θά εἶναι:

$$D = \binom{n}{N_\alpha}\binom{n}{N_\beta}$$

ὅπου n τό μέγεθος τοῦ βασικοῦ συνόλου καί N_α, N_β ὁ ἀριθμός τῶν ἠλεκτρονίων α καί β.

Γιά CSF's

$$D = \frac{2S+1}{n+1}\binom{n+1}{\frac{N}{2}-S}\binom{n+1}{\frac{N}{2}+S+1}$$

ὅπου S τό spin.

Weyl's formula

(Σημ. CSF: configuration state function)

Ὅπως εἶναι προφανές ὁ ἀριθμός τῶν συναρτήσεων γίνεται τεράστιος καὶ ὁδηγεῖ τὴν μεθοδολογία CI σὲ ἀδιέξοδο γιὰ μεγάλα συστήματα.

Πχ. n \ N	6	8	10	12
10	14.4×10^{3}	44.1×10^{3}	63.5×10^{3}	44.1×10^{3}
20	$1,3\times10^{6}$	23.5×10^{6}	240×10^{6}	1.5×10^{9}
30	16.5×10^{6}	751×10^{6}		3×10^{11}

(N: ἠλεκτρόνια, n: συναρτήσεις βάσης.)

Προφανῶς χρειάζεται μὲ κάποιο τρόπο νὰ προσεγγίσουμε τὴ συνάρτηση κόβοντας τὸν χῶρο τοῦ CI.

Περιορισμός τοῦ χώρου CI

Ἐκτός τοῦ περιορισμοῦ πού ἀναφέρθηκε προηγουμένως δηλαδή ὅτι εἶναι δυνατό νά ἀποκλεισθοῦν συναρτήσεις διαφορετικοῦ spin ἤ διαφορετικῆς (χωρικῆς) συμμετρίας ἀπό τήν πρός μελέτη κατάσταση, στήν πράξη γίνονται καί πιό δραστικοί περιορισμοί μέ κριτήριο τό ἐπίπεδο "διεγέρσεως" τῶν ὁριζουσῶν.

Ὅπως εἴδαμε στήν δομή τῆς μήτρας CI, μόνο οἱ διπλές διεγέρσεις ἀλληλεπιδροῦν ἀπ'εὐθείας μέ τήν συνάρτηση ἀναφορᾶς Hartree-Fock, ἐφ'ὅσον οἱ ἁπλές δέν ἀλληλεπιδροῦν λόγω τοῦ Θ. Brillouin.

Μία πρώτη προσέγγιση εἶναι νά περιορισθοῦμε στίς ἁπλές καί διπλές διεγέρσεις, CISD. Συνήθως μέ αὐτό τόν τρόπο παίρνουμε ~95% τῆς ἐνέργειας συσχετισμοῦ. Οἱ ἁπλές συμπεριλαμβάνονται διότι εἶναι σημαντικές γιά τόν ὑπολογισμό μονοηλεκτρονιακῶν ἰδιοτήτων (π.χ. διπολική ροπή)

Σέ ἕνα ἑπόμενο ἐπίπεδο μποροῦν νά συμπεριληφθοῦν καί οἱ τριπλές (CISDT) καί οἱ τετραπλές (CISDTQ) ἀλλά ἤδη, ἀνάλογα καί με τό σύστημα, ὁ χῶρος γίνεται μεγάλος.

π.χ. H_2O % ἐνέργεια συσχετισμοῦ

	r_e	$2r_e$
CISD	94.70	80.51
CISDT	95.47	83.96
CISDTQ	99.82	98.60

(r_e: ἀπόσταση ἰσορροπίας O–H)

ὅπως βλέπουμε, ἡ μέθοδος CISD χειροτερεύει ὅταν ἀπομακρυνόμαστε ἀπό τήν ἰσορροπία καί γενικῶς εἶναι ἀκατάλληλη γιά τό "σπάσιμο" πολλαπλῶν δεσμῶν.

Πάντως ἡ CISDTQ γίνεται γρήγορα, ὅσο μεγαλώνει τό σύστημα, πολύ μεγάλη καί ἀσύμφορη ὑπολογιστικῶς.

Τέλος μιά συνήθης προσέγγιση ὄχι μόνο στή μέθοδο CI ἀλλά καί σέ ἄλλες εἶναι ἡ προσέγγιση παγωμένης-καρδιάς (frozen-core) ὅπου στίς διεγέρσεις λαμβάνονται ὑπ'ὄψιν μόνο τά ἠλεκτρόνια σθένους ἐνῶ τά ἐσωτερικά τροχιακά παραμένουν σέ ὅλες τίς ὁρίζουσες ἤ CSF's διπλῶς κατειλημμένα. Ἡ προσέγγιση αὐτή μειώνει δραστικά τόν ἀριθμό τῶν συναρτήσεων ἐνῶ ἐπηρρεάζει ἐλάχιστα τήν ποιότητα τῶν ἀποτελεσμάτων.

<u>Πρόβλημα:</u> Εκτατικότης-μεγέθους/συνέπεια-μεγέθους (size-extensivity/size-consistency)

Ἡ ἐκτατικότης ἔχει τήν ἔννοια τῶν ἐκτατικῶν μεγεθῶν τῆς Θερμοδυναμικῆς καί σημαίνει ὅτι θα πρέπει ἡ ἐνέργεια π.χ. $E(AB)$ πού ὑπολογίζω γιά ἕνα σύστημα θά πρέπει νά ἰσοῦται μέ τό

ἄθροισμα $E(A)+E(B)$ τῶν ἐπιμέρους ἐνεργειῶν
ποὺ ὑπολογίζω μὲ τὴν ἴδια μέθοδο.

Ἡ συνέπεια μεγέθους ἔχει νὰ κάνει μὲ τὴν σωστὴ διάσπαση τοῦ συστήματος δηλαδὴ νὰ δίνει τὴν $E(A)+E(B)=E(AB)$ ἀλλὰ ἐπιπλέον καὶ τὰ σωστὰ ἀπὸ χημικῆς ἀπόψεως θραυσματα A καὶ B.

Γιὰ παράδειγμα ἄς θεωρήσουμε δύο μόρια H_2 ἢ δύο ἄτομα He. Γιὰ κάθε ἕνα ἀπὸ αὐτὰ ὁ CISD ἰσοδυναμεῖ μὲ full-CI ἐφ' ὅσον ἔχουν μόνο δύο ἠλεκτρόνια καὶ δίνουν τὸ πολὺ διπλὲς διεγέρσεις. Τώρα ἐὰν χρησιμοποιήσω CISD, γιὰ τὸ ὑπερσύστημα H_2-H_2 ἢ He-He θὰ ἔπρεπε νὰ κάνω CISDTQ διότι ἔχω 4 ἠλεκτρόνια καὶ ὁ full-CI πάει ἕως τετραπλὲς διεγέρσεις.

Γενικὰ ἕνας κομμένος CI (CISD, CISDT κλπ) δέν είναι ἐν γένει οὔτε ἐκτατικός οὔτε συνεπής μεγέθους. Μόνο ὁ full-CI εἶναι καί τά δύο καί εἶναι μία ἀπόλυτα ἀκριβής μέθοδος ἡ ὁποία δίνει τό ἀκριβές ἀποτέλεσμα γιά δεδομένο βασικό σύνολο. Ὅμως ἕνας τέτοιος ὑπολογισμός εἶναι ἀδύνατος γιά συνήθη χημικά συστήματα (too good to be true). Ἕνας κομμένος CI γίνεται ὅλο καί λιγότερο ἀκριβής ὅσο αὐξάνει ὁ ἀριθμός τῶν ἠλεκτρονίων.

Ἔχουν προταθεῖ διάφοροι τρόποι γιά τήν διόρθωση τῆς ἐνέργειας ἑνός κομμένου CI. Θά ἀναφέρουμε τόν πιό γνωστό πού χρησιμοποιεῖται συνήθως καί ὀνομάζεται Davidson correction:

$$\Delta E_{DC} = (1 - C_0^2) E_{corr}$$

ὅπου E_{corr} εἶναι ἡ ἐνέργεια συσχετισμοῦ ἑνός ὑπολογισμοῦ CISD καί C_0 ὁ συντελεστής τῆς $|\Phi_0\rangle$.