METODA SPRZĘŻONYCH KLASTERÓW - wyższe operatory klasterowe

Monika Musiał

METODY KWANTOWOCHEMICZNE

Wave Function Theory
WFT
metody oparte na
funkcji falowej

Density Functional Theory
DFT
metody oparte na
gęstości elektronowej

↙ ↘

metody *ab initio*

↓

Hartree-Fock

↓

Rachunek zaburzeń Moellera-Plesseta (MPn)
Metoda oddziaływania konfiguracji (CI)
Metoda sprzężonych klasterów (CC)

metody półempiryczne

Metody obliczeniowe chemii kwantowej oparte na funkcji falowej – Ψ

Równanie Schrödingera:

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

Komplet informacji znajdujemy poprzez znajomość funkcji falowej

Strategia obliczeniowa w metodach kwantowochemicznych

1. Wyznaczanie (spin)orbitali molekularnych

Metoda Hartree-Focka
$E_{HF} \sim 99\%$ energii całkowitej molekuły

2. Wyznaczanie korelacji elektronowej

Rachunek zburzeń
Oddziaływanie konfiguracji
Sprzężone klastery

Energia korelacji

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

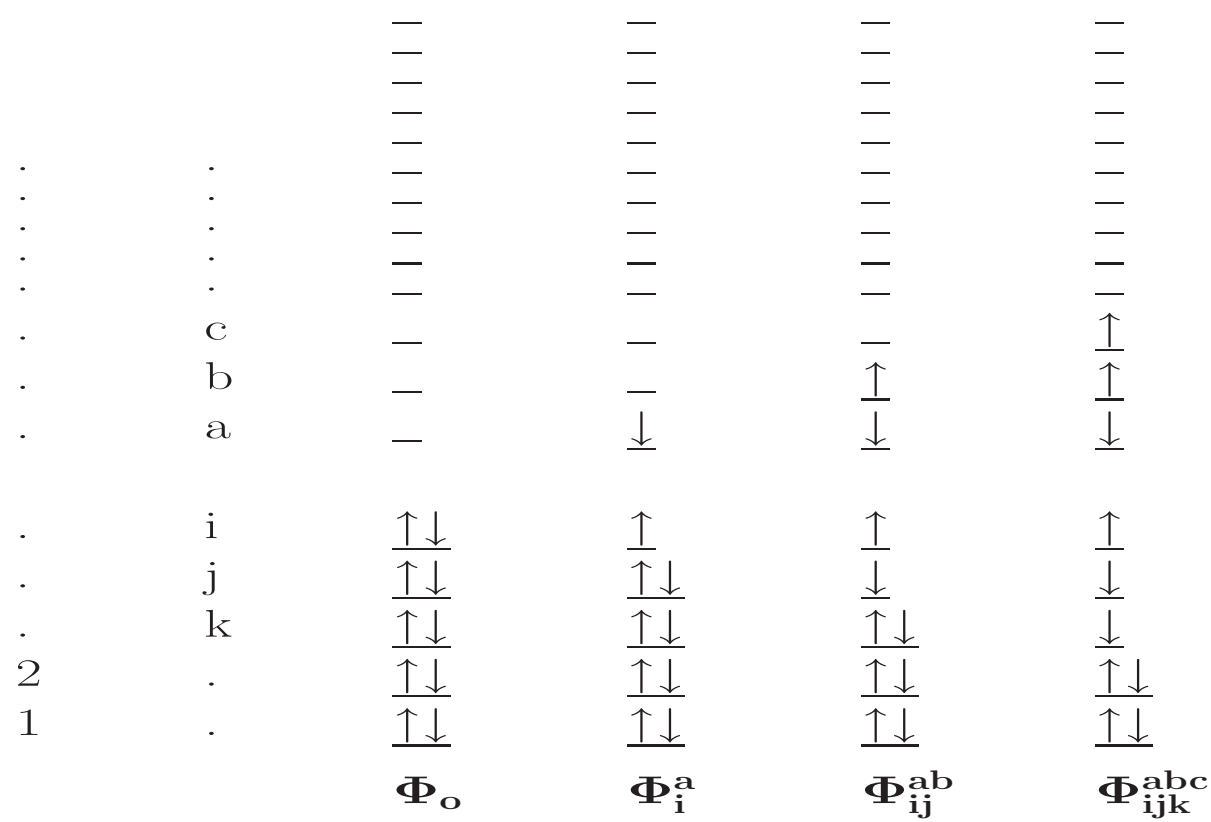
Rozwijamy funkcję falową Ψ na konfiguracje wzbudzone:

$$\Psi = \Phi_o + \Sigma_{a,i} c_i^a \Phi_i^a$$

$$+ \Sigma_{a,b,i,j} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$$

$$+ \Sigma_{a,b,c,i,j,k} c_{ijk}^{abc} \Phi_{ijk}^{abc}$$

$$+ \ldots.$$



CCD, CCSD, CCSDT, CCSDTQ, ... , FULL CC

CID, CISD, CISDT, CISDTQ, ... , FULL CI

Współczynniki rozwinięcia znajdujemy:

1. **stosując rachunek zaburzeń $\longrightarrow$ poprawki Moellera-Plesseta: MP2, MP3, ...**

2. **stosując rozwinięcie liniowe na konfiguracje wzbudzone**

$$\Psi = (1 + \mathrm{C})\Phi$$

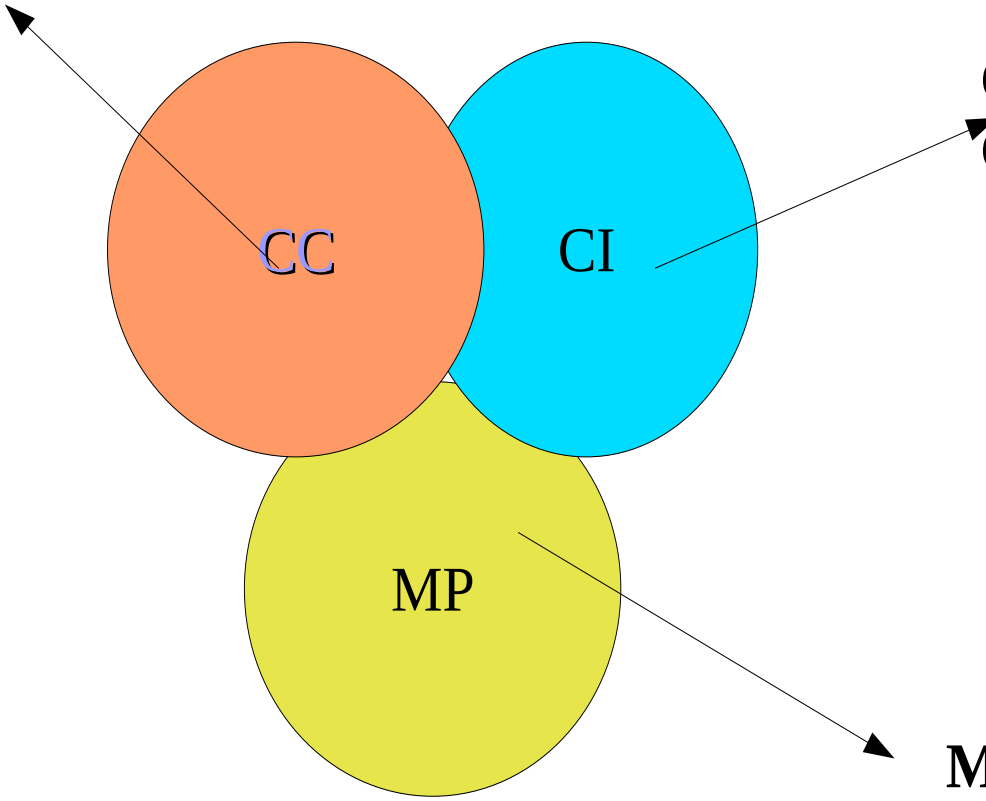
metoda oddziaływania konfiguracji (CI)

3. **stosując rozwinięcie wykładnicze**

$$\Psi = \exp(\mathrm{T})\Phi$$

metoda sprzężonych klasterów (CC)

CCD, CCSD, CCSDT
CCSDTQ, CCSDTQP
LCCD, LCCSD, QCISD



CIS, CISD
CISDT, CISDTQ

MP2, MP3, MP4
MP5, MP6

S - Singles, D - Doubles, T - Triples, ...
L-Linear

METODA SPRZĘŻONYCH KLASTERÓW

eksponencjalna parametryzacja funkcji falowej

$$|\Psi\rangle = e^{T}|\Phi_o\rangle$$

$$T = T_1 + T_2 + T_3 ... + T_n$$

gdzie

$$T_n = (n!)^{-2}\Sigma_{ab...}\Sigma_{ij...}t_{ij...}^{ab...}a^{\dagger}b^{\dagger}...ji$$

- równania na amplitudy:

$$\langle\Phi_{ij...}^{ab...}|e^{-T}He^{T}|\Phi_o\rangle = 0$$

- wyrażenie na energię:

$$E = \langle\Phi_o|e^{-T}He^{T}|\Phi_o\rangle$$

METODA SPRZĘŻONYCH KLASTERÓW

$$\Psi = \exp(T)|\Phi_o\rangle$$

- ekstensywność wymiarowa
- dobra zbieżność korelacji dynamicznej
- sumowanie do nieskończoności diagramów wielociałowego rachunku zaburzeń
- możliwość zdefiniowania schematu iteracyjnego korespondującego z rzędami wielociałowego rachunku zaburzeń

Wymiarowa ekstensywność

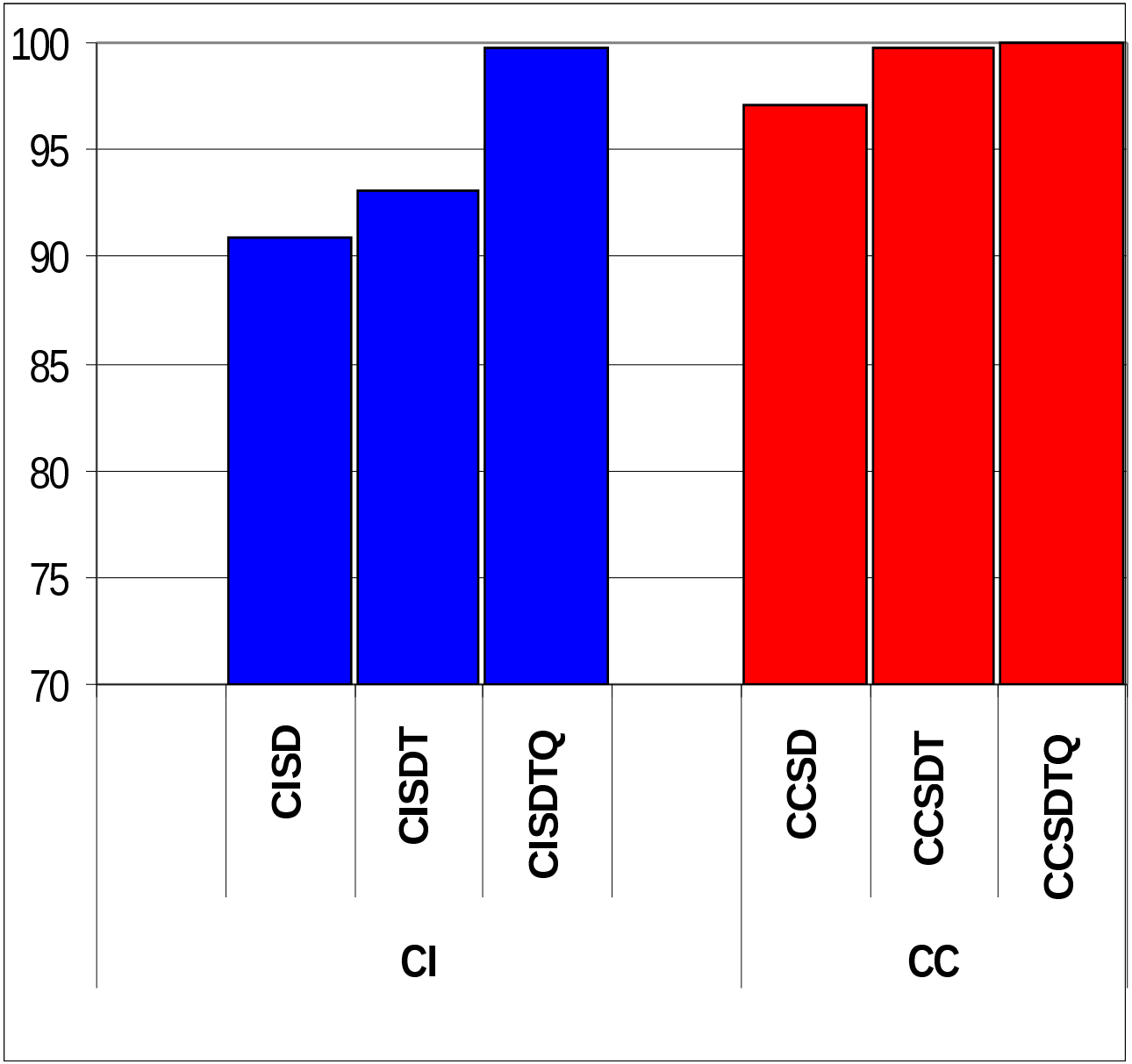
Poprawne skalowanie się energii z rozmiarem układu $\Longrightarrow$ poprawne odseparowanie nieoddziałujących fragmentów.

Dla molekuły AB składającej się z nieoddziałujących fragmentów A i B, opisywanej funkcją referencyjną $\Phi_{AB} = \Phi_A \Phi_B$, otrzymujemy:

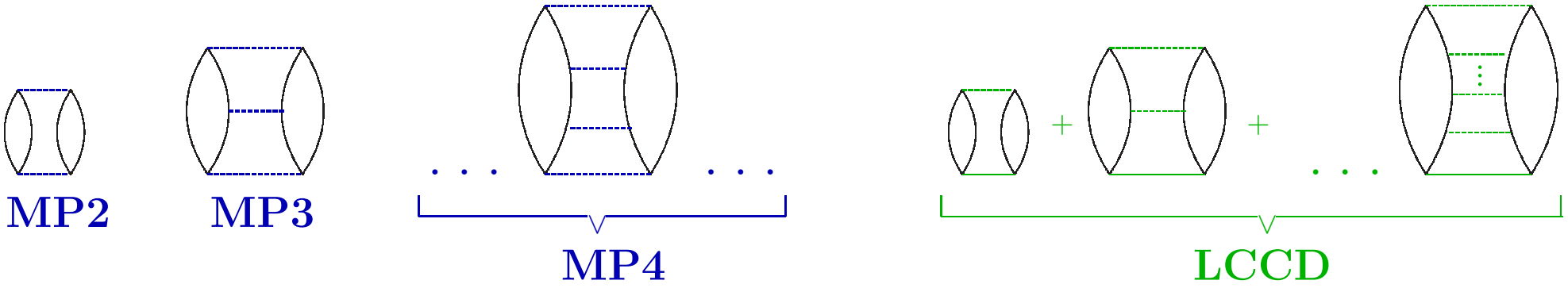
$$\Psi_{AB} = \exp(T_{AB})|\Phi_{AB}\rangle = \exp(T_A)|\Phi_A\rangle \exp(T_B)|\Phi_B\rangle = \Psi_A \Psi_B$$

$$E_{CC}^{AB} = E_{CC}^{A} + E_{CC}^{B}$$

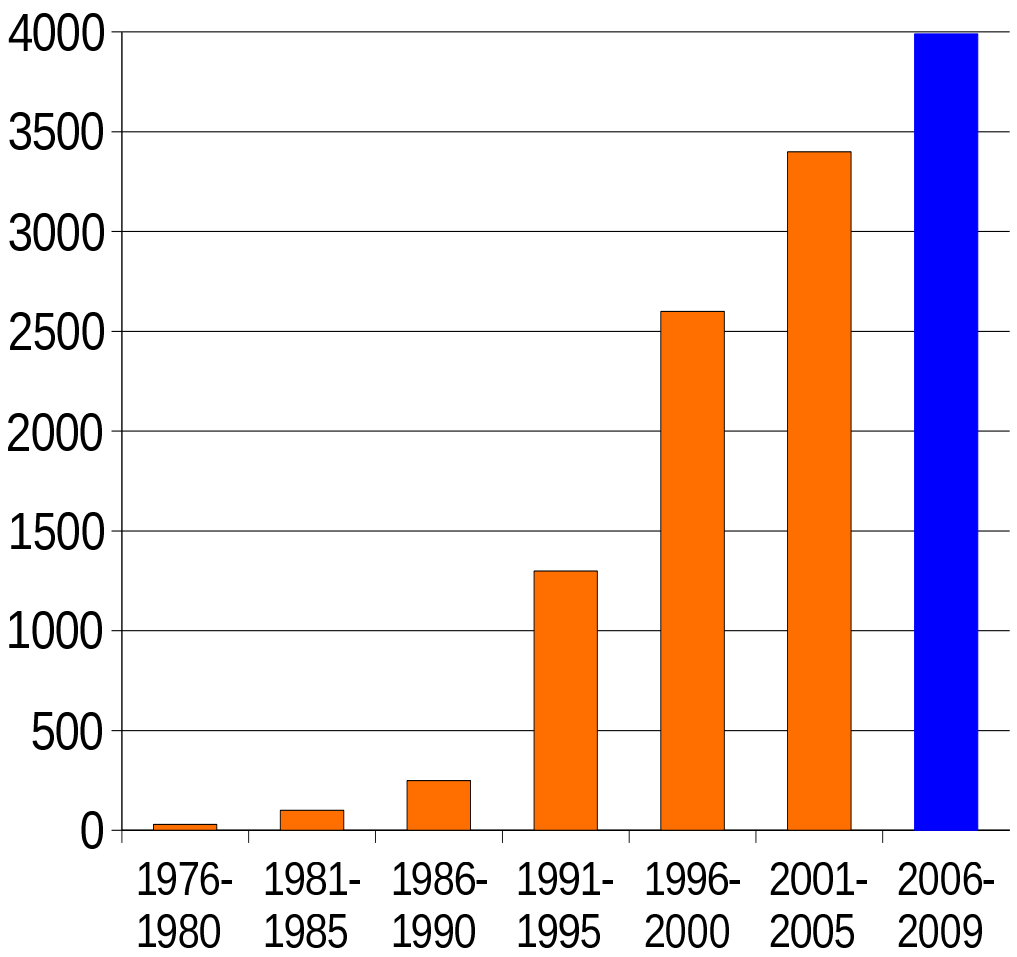
Dobra zbieżność korelacji dynamicznej



Sumowanie do nieskończoności diagramów wielociałowego rachunku zburzeń



Liczba prac CC w ostatnich latach



CC

SR

CCD	**(Bartlett, Purvis, 1978; Pople et al. 1978)**
CCSD	**(Purvis, Bartlett, 1982)**
CCSDT	**(Noga, Bartlett, 1987; Watts, Bartlett, 1989)**
CCSDTQ	**(Oliphant, Adamowicz, 1991; Kucharski Bartlett, 1992)**
CCSDTQP	**(Musiał, Kucharski, Bartlett, 2002)**

S – Singles

D – Doubles

T – Triples

Q – Quadruples

P – Pentuples

Centralna wielkość w teorii CC

Hamiltonian transformowany przez podobieństwo: $\bar{\mathbf{H}}$

$$\bar{\mathbf{H}} = \mathbf{e}^{-\mathbf{T}}\mathbf{H}\mathbf{e}^{\mathbf{T}} = (\mathbf{H}\mathbf{e}^{\mathbf{T}})_{\mathbf{c}}$$

Metoda CC

- **równania na amplitudy:**

$$\langle \mathbf{\Phi}^{\mathbf{ab}\ldots}_{\mathbf{ij}\ldots} | (\mathbf{He^T})_\mathbf{c} | \mathbf{\Phi_o} \rangle = \langle \mathbf{\Phi}^{\mathbf{ab}\ldots}_{\mathbf{ij}\ldots} | \mathbf{\bar{H}} | \mathbf{\Phi_o} \rangle = \mathbf{0}$$

- **wyrażenie na energię:**

$$\mathbf{E} = \mathbf{\Phi_o} | (\mathbf{He^T})_\mathbf{c} | \mathbf{\Phi_o} \rangle = \langle \mathbf{\Phi_o} | \mathbf{\bar{H}} | \mathbf{\Phi_o} \rangle$$

Ogólne wyrażenia na liczbę diagramów w równaniach CC na amplitudy T_n (stosuje się dla n>1)[a)]

$$N_a = \frac{1}{24}n^3 + 1\frac{5}{8}n^2 + 11\frac{1}{12}n + 1.$$

Model	Liczba diagr. antysymetr. w równaniu na T_n	
	HF	nie-HF
	n parzyste	
$CCT_1...T_n$	$N_a - n - 2$	N_a
$CCT_1...T_{n+1}$	$N_a - n + 3$	$N_a + 6$
$CCT_1...T_{n+2}$	$N_a - n + 4$	$N_a + 7$
	n nieparzyste	
$CCT_1...T_n$	$N_a - \frac{9}{2} - \frac{9n+1}{8}$	$N_a - \frac{5}{2} - \frac{n+1}{8}$
$CCT_1...T_{n+1}$	$N_a + \frac{1}{2} - \frac{9n+1}{8}$	$N_a + \frac{7}{2} - \frac{n+1}{8}$
$CCT_1...T_{n+2}$	$N_a + \frac{3}{2} - \frac{9n+1}{8}$	$N_a + \frac{9}{2} - \frac{n+1}{8}$

[a)] nie uwzględniono wyrazu stałego w równaniu na T_2

Liczba diagramów antysymetryzowanych w równaniach na T_n, gdy n=1 do 5.

T_n	Model	Diagramy antysymetr.	
		HF	nie-HF
T_1	CC $\cdots$ T_1	4	$7^{a)}$
	CC $\cdots$ T_2	9	$13^{a)}$
	CC $\cdots$ T_3	10	$14^{a)}$
$T_2^{a)}$	CC $\cdots$ T_2	26	30
	CC $\cdots$ T_3	31	36
	CC $\cdots$ T_4	32	37
T_3	CC $\cdots$ T_3	42	47
	CC $\cdots$ T_4	47	53
	CC $\cdots$ T_5	48	54
T_4	CC $\cdots$ T_4	68	74
	CC $\cdots$ T_5	73	80
	CC $\cdots$ T_6	74	81
T_5	CC $\cdots$ T_5	92	99
	CC $\cdots$ T_6	97	105
	CC $\cdots$ T_7	98	106

$^{a)}$ nie uwzględniono wyrazu stałego

Realizacja wyższych modeli CC

Standardowa postać modelu **CCSDTQ**

$(T = T_1 + T_2 + T_3 + T_4)$

$$\langle \Phi_i^a | (H_N(1 + T_1 + T_2 + T_3 + T_1^2/2 + T_1T_2 + T_1^3/6))_c | \Phi_o \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | (H_N(1 + T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + T_1^2/2 + T_1T_2 + T_1T_3 + T_2^2/2 + \\ + T_1^3/6 + T_1^2T_2/2 + T_1^4/24))_c | \Phi_o \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ijk}^{abc} | (H_N(T_2 + T_3 + T_4 + T_1T_2 + T_1T_3 + T_1T_4 + T_2^2/2 + T_2T_3 + \\ + T_1^2T_2/2 + T_1^2T_3/2 + T_1T_2^2/2 + T_1^3T_2/6))_c | \Phi_o \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ijkl}^{abcd} | (H_N(T_3 + T_4 + T_1T_3 + T_1T_4 + T_2^2/2 + T_2T_3 + T_2T_4 + T_3^2/2 + T_1^2T_3/2 + \\ + T_1^2T_4/2 + T_1T_2^2/2 + T_1T_2T_3 + T_2^3/6 + T_1^3T_3/6 + T_1^2T_2^2/4))_c | \Phi_o \rangle = 0$$

Realizacja wyższych modeli CC

Kiedy przechodzimy do wyższych równań sprzężonych klasterów stajemy przed dwoma głównymi problemami:

- **złożona struktura równań CC**

- **wysoki rząd procedury obliczeniowej**

Realizacja wyższych modeli CC

Sposoby przezwyciężania trudności:

- **problem: złożona struktura równań CC**
  rozwiązanie: kwazilinearyzacja równań CC

- **problem: wysoki rząd procedury obliczeniowej**
  rozwiązanie: faktoryzacja równań CC

$\bar{\mathbf{H}}$ operator

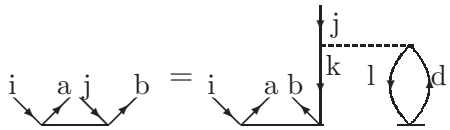
$$\bar{\mathbf{H}}_{\mathbf{N}} = \mathbf{e}^{-\mathbf{T}}\mathbf{H}_{\mathbf{N}}\mathbf{e}^{\mathbf{T}} = (\mathbf{H}_{\mathbf{N}}\mathbf{e}^{\mathbf{T}})_{\mathbf{c}}$$

Expanding $\bar{H}_N$ into one-body, two-body, three-body, ... etc. contributions we get:

$$\bar{\mathbf{H}}_{\mathbf{N}} = \mathbf{I}^{\mathbf{o}} + \sum_{\mathbf{k=0}}^{\mathbf{2}} \mathbf{I}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{1}} + \sum_{\mathbf{k=0}}^{\mathbf{4}} \mathbf{I}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{2}} + \sum_{\mathbf{k=0}}^{\mathbf{3}} \mathbf{I}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{3}} + \sum_{\mathbf{k=0}}^{\mathbf{3}} \mathbf{I}_{\mathbf{k}}^{\mathbf{4}} + \cdots$$

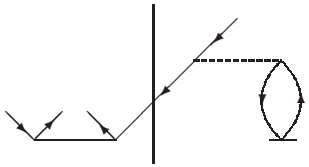
where I_k^n represents the n-body element of $\bar{H}_N$ with k annihilation lines.

Przykład kwazilinearyzacji: $\langle \Phi_{ij}^{ab} | (V_2^N T_1 T_2)_c | \Phi_o \rangle$

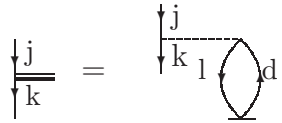


n^7

Dzielimy diagram na dwa fragmenty:

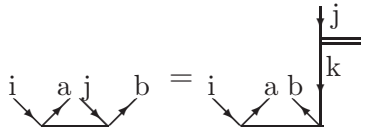


W pierwszej kolejności wyznaczamy wartość diagramu pośredniego:



n^4

a w następnej wkład do równania:



n^5

Kwazilinearyzacja

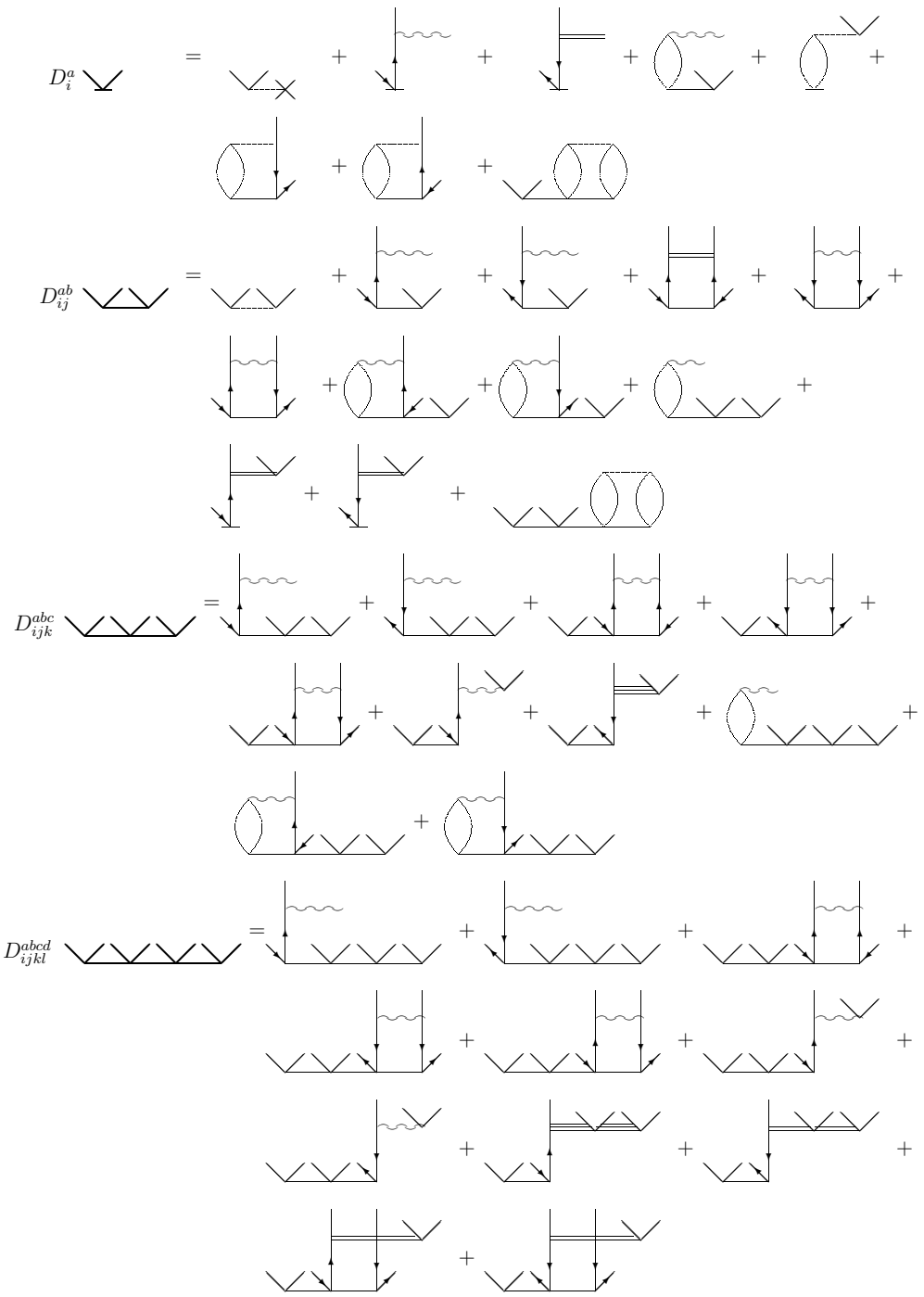
Kwaziliniowa postać modelu **CCSDTQ**

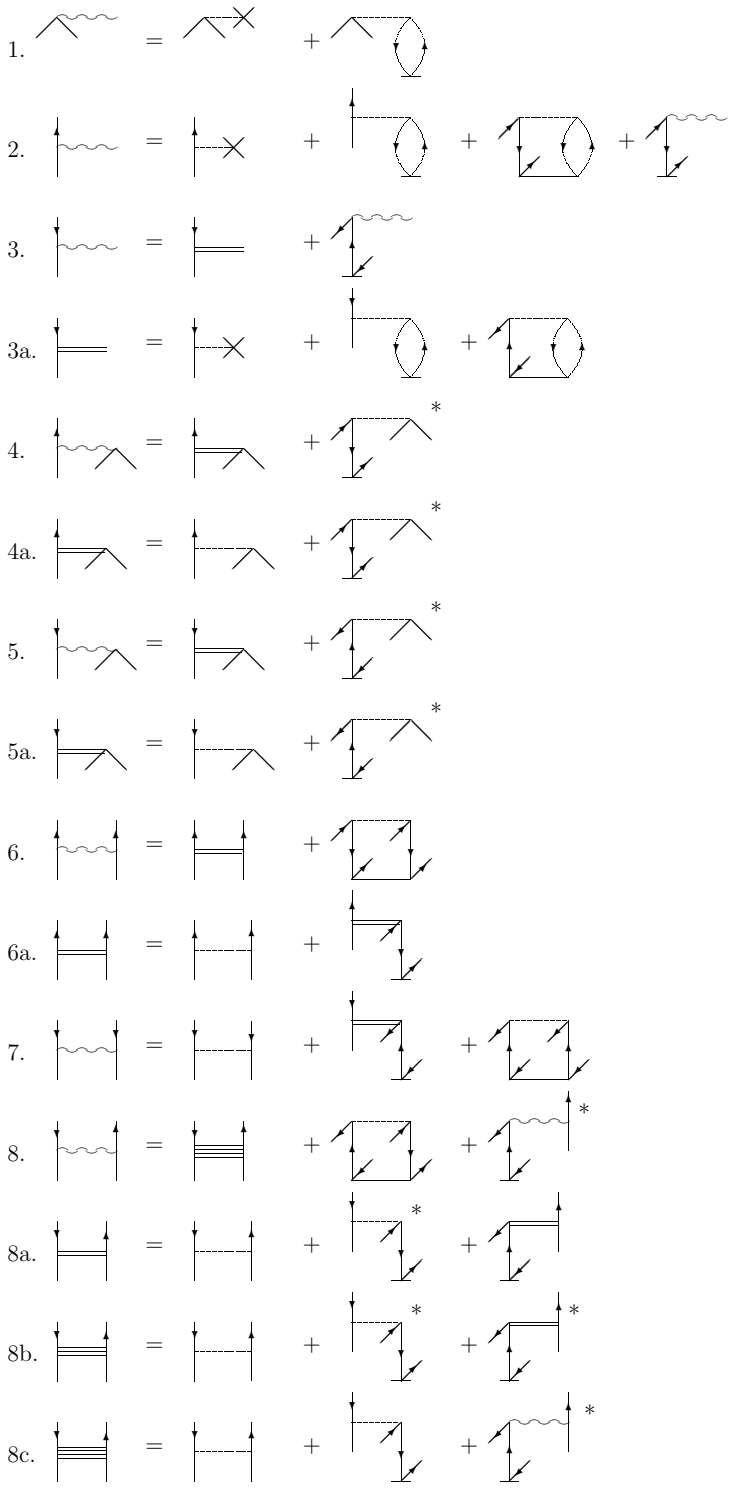
$$\langle \Phi_i^a | (I_o^1 + I_1'^1 T_1 + I_2^1 T_2 + I_2'^2 T_1 + I_3'^2 T_2 + I_4^2 T_3)_c | \Phi_o \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | (I_o^2 + I_1^1 T_2 + I_2^1 T_3 + I_1'^2 T_1 + I_2''^2 T_2 + I_3^2 T_3 + I_4^2 T_4)_c | \Phi_o \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ijk}^{abc} | (I_1^1 T_3 + I_2^1 T_4 + I_1''^2 T_2 + I_2^2 T_3 + I_3^2 T_4)_c | \Phi_o \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ijkl}^{abcd} | (I_1^1 T_4 + I_1^2 T_3 + I_2^2 T_4 + I_1'^3 T_2 + I_2'^3 T_3)_c | \Phi_o \rangle = 0$$


D_i^a
D_{ij}^{ab}
D_{ijk}^{abc}
D_{ijkl}^{abcd}


1.
=
+
2.
=
+
+
+
3.
=
+
3a.
=
+
+
4.
=
+
*
4a.
=
+
*
5.
=
+
*
5a.
=
+
*
6.
=
+
6a.
=
+
7.
=
+
+
8.
=
+
+
*
8a.
=
+
*
+
8b.
=
+
*
+
*
8c.
=
+
+
*

Formuła pozwalająca na obliczanie rzędu procedury obliczeniowej dla każdego wkładu kwaziliniowej postaci równań CC

Wkład ogólnie postaci: $\mathbf{I_k^n T_m}$

Rząd procedury obliczeniowej: $\mathbf{n^{2(n+m)-k}}$

Można jeszcze bardziej uszczegółowić zakładając, że $\mathbf{k}$ linii anihilacyjnych zawiera $\mathbf{k_{occ}}$ linii anihilacyjnych dziurowych i $\mathbf{k_{vir}}$ linii anihilacyjnych cząstkowych. W takim przypadku rząd procedury obliczeniowej będzie się wyrażał jak:

$$\mathbf{n_{occ}^{n+m-(k-k_{occ})}\, n_{vir}^{m+m-(k-k_{vir})}}$$

Zakładając, iż $\mathbf{n_{virt} > n_{occ}}$, co ma zwykle miejsce.

Przybliżone warianty pełnych modeli

Ujęcia:

- iteracyjne
- nieiteracyjne

Przybliżone warianty pełnych modeli

Kryterium wyboru:

- rząd rachunku perturbacyjnego
- rząd procedury obliczeniowej

Przybliżone warianty pełnych modeli

Metody: $\mathbf{CCT_1...T_n - m}$ $\mathbf{(m = 1, 2, 3)}$

- **CCSDT-1, CCSDT-2, CCSDT-3, CCSDTQ-1, CCSDTQ-2, CCSDTQ-3, CCSDTQP-1 etc.**

- **CCSD(T), CCSD[T], CCSDT(Q), CCSDTQ(P) etc.**

Przybliżone warianty modeli CC

- **Modele pełne:**

CCSD$\Longrightarrow$ CCSDT$\Longrightarrow$ CCSDTQ$\Longrightarrow$ CCSDTQP

- **Warianty iteracyjne:**

CCSDT-1$\Longrightarrow$ CCSDTQ-1$\Longrightarrow$ CCSDTQP-1

CCSDT-2$\Longrightarrow$ CCSDTQ-2$\Longrightarrow$ CCSDTQP-2

CCSDT-3$\Longrightarrow$ CCSDTQ-3$\Longrightarrow$ CCSDTQP-3

- **Warianty nieiteracyjne**

CCSD(T)$\Longrightarrow$ CCSDT(Q)$\Longrightarrow$ CCSDTQ(P)

Rząd procedury obliczeniowej

Z punktu widzenia obliczeń komputerowych interesuje nas jak skaluje się koszt obliczeń z rozmiarem układu – **skalowanie** (czyli **rząd procedury obliczeniowej**).

Podaje on względną zależność czasu obliczeń od rozmiaru bazy funkcyjnej i wyrażamy go wielkością $\mathbf{n^k}$, gdzie **n** jest rozmiarem bazy, a **k** liczbą wszystkich linii w diagramie.

Rząd procedury obliczeniowej

metoda	skalowanie
CCSD	n^6
CCSDT	n^8
CCSDQ	n^{10}
CCSDP	n^{12}
CCSDT-1	n^7
CCSDTQ-1	n^9
CCSDTQP-1	n^{11}
CCSD(T)	$n^{7a)}$
CCSDT(Q)	$n^{9a)}$
CCSDTQ(P)	$n^{11a)}$

$^{a)}$ jedna iteracja

Faktoryzacja: wariant CCSDT(Q_f)

Wkład do energii generowany przez operator T_4 możemy zapisać:

$$T_2(T_4) = R_2(V_2^N T_4)$$
$$\Delta E(T_4) = \langle \Phi_o | V_2^N T_2(T_4) | \Phi_o \rangle$$

czy też

$$\begin{aligned} \Delta E(T_4) &= \langle \Phi_o | V_2^N R_2(V_2^N T_4) | \Phi_o \rangle \\ &= \langle \Phi_o | T_2^{(1)\dagger} V_2^N T_4 | \Phi_o \rangle \end{aligned}$$

Wykorzystując tzw. faktoryzację mianownikową, opartą na tożsamości Frantza-Millsa, mamy:

$$\Delta E(T_4) = \langle \Phi_o | T_2^{(1)\dagger} V_2^N T_4 | \Phi_o \rangle = \frac{1}{2} \langle \Phi_o | T_2^{(1)\dagger^2} W_4 | \Phi_o \rangle$$

gdzie: $W_4 = \frac{1}{24^2} \Sigma (e_i + ... - e_d) t_{ijkl}^{abcd} a^\dagger ... i$

Faktoryzacja: wariant CCSDT(Q_f)

- **ścisła faktoryzacja:**

$$\begin{aligned}\Delta E &= \langle\Phi_o|T_2^{(1)\dagger}V_2^N T_4|\Phi_o\rangle = \frac{1}{2}\langle\Phi_o|T_2^{(1)\dagger^2}W_4|\Phi_o\rangle \\ &= \frac{1}{2}\langle\Phi_o|T_2^{(1)\dagger^2}(V_2^N(T_2/2+T_3))_c|\Phi_o\rangle\end{aligned}$$

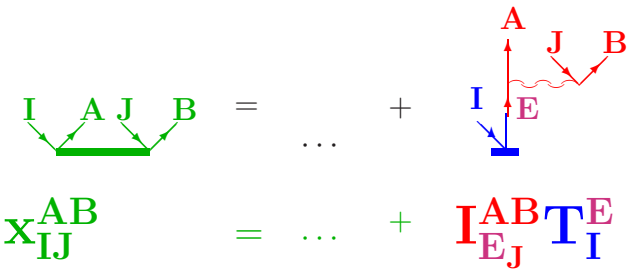
- **wymuszona faktoryzacja:**

$$\begin{aligned}\Delta E(T_4) &= \langle\Phi_o|T_2^\dagger V_2^N T_4|\Phi_o\rangle \approx \frac{1}{2}\langle\Phi_o|T_2^\dagger T_2^{(1)\dagger}W_4|\Phi_o\rangle \\ &\approx \frac{1}{2}\langle\Phi_o|T_2^\dagger T_2^{(1)\dagger}(V_2^N(T_2/2+T_3))_c|\Phi_o\rangle\end{aligned}$$

Rząd procedury obliczeniowej

metoda	**skalowanie**
CCSDT(Q)	n^9
CCSDTQ(P)	n^{11}
CCSDT(Q$_f$)	$T_4(n^7)$ całość n^8
CCSDTQ(P$_f$)	$T_5(n^9)$ całość n^{10}
CCSD(TQ$_f$)	n^7
CCSDT(QP$_f$)	n^9

KODOWANIE DIAGRAMÓW: przykład



CALL MATMUL(T1,VE,T2,NO,NOU2,NU)

T1(I,E) – tablica zawierająca amplitudę T1
VE(E,A,B,J) – element $\bar{H}$
T2(I,A,B,J) – tablica zawierająca amplitudę T2

NOU2 = NO*NU*NU
NO – liczba orbitali zajętych (occupied orbitals)
NU – liczba orbitali wirtualnych (unoccupied orbitals)