

Uniwersytet Śląski w Katowicach

Metoda sprzężonych klasterów

Monika Musiał

Można wskazać cztery podstawowe cechy metody sprzężonych klasterów:

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

Cecha pierwsza gwarantuje poprawne skalowanie się energii z rozmiarem układu. Rozważmy dla przykładu sytuację, kiedy molekula AB składa się z dwóch nieoddziałujących fragmentów A i B , i jest opisywana funkcją referencyjną $\Phi_{AB} = \Phi_A \Phi_B$. Funkcję dokładną oznaczoną jako Ψ_{AB} w metodzie sprzężonych klasterów otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \Psi_{AB} &= \exp(T_{AB})|\Phi_{AB}\rangle = & (1) \\ \exp(T_A)|\Phi_A\rangle\exp(T_B)|\Phi_B\rangle &= \Psi_A\Psi_B \end{aligned}$$

Podstawiając powyższą zależność do równania Schrödingera dla układu AB

$$H_{AB}\Psi_{AB} = E_{AB}\Psi_{AB} \quad (2)$$

możemy łatwo wykazać, że

$$E_{AB} = E_A + E_B \quad (3)$$

Przypomnijmy, że układ jest nieoddziałujący (fragmenty rozdzielone na dużą odległość) wobec czego hamiltonian całości zapisujemy jako

$$H_{AB} = H_A + H_B \quad (4)$$

Mamy więc

$$\begin{aligned} H_{AB}\Psi_{AB} &= (H_A + H_B)\Psi_A\Psi_B \\ &= (H_A + H_B)\Psi_A\Psi_B \\ &= (H_A\Psi_A)\Psi_B + \Psi_A(H_B\Psi_B) \\ &= (E_A + E_B)\Psi_{AB} \end{aligned}$$

Ekstensywność wymiarowa dotyczy nie tylko pełnych modeli metody, ale także wszystkich wariantów przybliżonych charakteryzujących się rozwinięciem energii układu na diagramy związane.

Calkowite wartości energii (a.u.) dla Ne

$$E_{CCSD}(Ne) = -128.708488$$

$$E_{CISD}(Ne) = -128.703407$$

Calkowite wartości energii (a.u.) dla
dimeru neonu (Ne_2)
($R = 100\text{\AA}$)

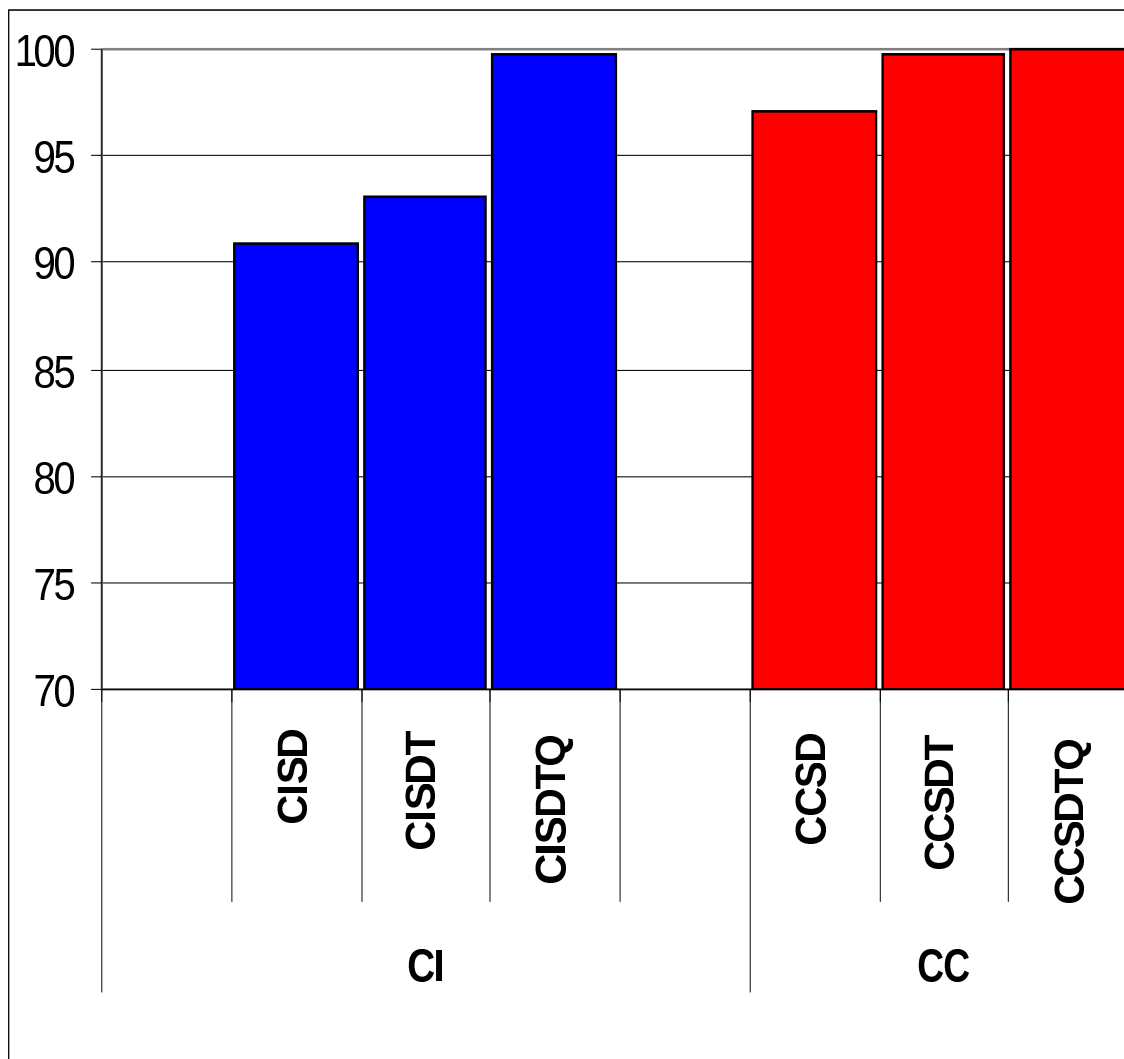
$$E_{CCSD}(Ne_2) = -257.416976$$

$$E_{CISD}(Ne_2) = -257.394595$$

$$\begin{aligned} E_{CCSD}(Ne) + E_{CCSD}(Ne) = \\ -128.708488 + (-128.708488) = \\ -257.416976 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{CISD}(Ne) + E_{CISD}(Ne) = \\ -128.703407 + (-128.703407) = \\ -257.406814 \end{aligned}$$

Przez dobrą zbieżność korelacji dynamicznej rozumiemy to, jak szybko ze wzrostem krotności wzbudzenia uwzględnianego w rozwinięciu klasterowym, dochodzimy do wartości dokładnej, czyli do wartości energii korelacji otrzymanej metodą FCI (Full Configuration Interaction). Porównując, np. % energii korelacji dla różnych wariantów metody CC z wariantami metody CI (Configuration Interaction) wiadać, iż zbieżność jest dużo lepsza dla CC, a czas obliczeń mniej więcej porównywalny.



Na czym polega przewaga metody CC nad metodą CI?

Koszt obliczeń w metodzie CI zależy od uwzględnienia operatora C_n

CISD – $C_1 + C_2$ – bardzo tani

CISDT – $C_1 + C_2 + C_3$ – drogi

CISDTQ – $C_1 + C_2 + C_3 + C_4$ – bardzo drogi

Koszt obliczeń w metodzie CC

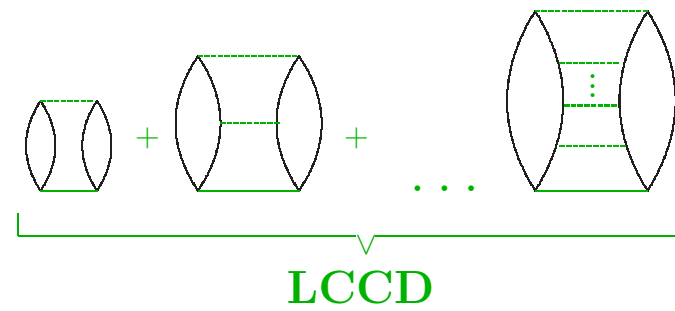
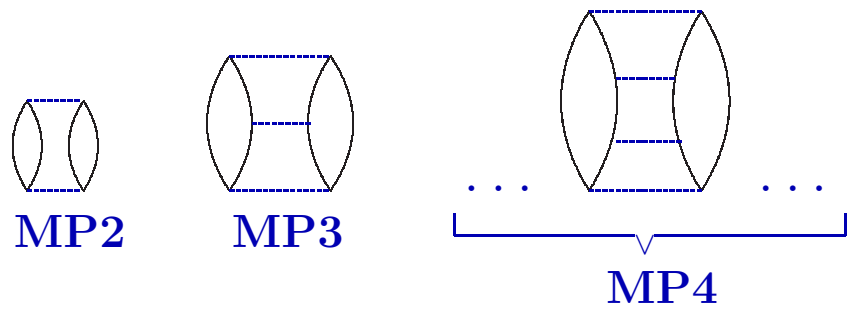
CCSD – $T_1 + T_2$ – bardzo tani

CCSDT – $T_1 + T_2 + T_3$ – drogi

CCSDTQ – $T_1 + T_2 + T_3 + T_4$ – bardzo drogi

Ale w metodzie CC w ujęciu CCSD ($T = T_1 + T_2$) mamy mnóstwo wzbudzeń poczwórnych: $T_1^4/4, T_1^2T_2/2, T_2^2/2$.

Ponadto każdy wybrany model metody CC związany jest z sumowaniem do nieskończoności wybranych klas diagramów wielociałowego rachunku zaburzeń, np. liniowy model CCD (uwzględniający tylko dwukrotnie wzbudzone konfiguracje) odpowiada wysumowaniu do nieskończoności diagramów typu “*doubles*”. W rzędzie drugim i trzecim MBPT występują tylko tego typu diagramy. W rzędzie czwartym są też inne wkłady już nie uwzględniane w modelu LCCD.



Pełniejsze uwzględnienie efektów korelacyjnych prowadzi do dokładniejszego wyznaczania wszystkich poszukiwanych wielkości. Konstrukcja metod wyznaczania efektów korelacyjnych opiera się na prostej zasadzie: należy w rozwinięciu na funkcję falową uwzględnić jak najwięcej konfiguracji wzbudzonych utworzonych przez przeniesienie elektronów z orbitali zajętych (w stanie podstawowym) na orbitale niezajęte (określamy je także przymiotnikami wzbudzone lub wirtualne). Jeżeli rozwinięcie funkcji falowej na te konfiguracje jest liniowe, mamy do czynienia z metodą oddziaływania konfiguracji, jeżeli zaś ma charakter wykładniczy – mówimy o metodzie sprzężonych klasterów (CC – Coupled Cluster). Różnica między obydwiema metodami, między innymi, polega na tym, że ten sam typ wzbudzeń włączony wykładniczo daje znacznie dokładniejsze wyniki niż przy wariancie liniowym, przy czym koszt obliczeń czyli czas pracy komputera jest

w obu przypadkach porównywalny.

O dokładności ostatecznego wyniku będą zatem decydować dwa czynniki: wielkość zastosowanej bazy funkcyjnej, czyli dokładność wyznaczania orbitali molekularnych oraz poziom uwzględnienia efektów korelacyjnych. Dla małych baz i niewielkich układów możemy wyznaczyć całkowitą korelację stosując metodę pełnego mieszania konfiguracji (FCI – Full CI \equiv Full CC, FCC). Dla dużych baz funkcyjnych, np. rzędu kilkuset funkcji i układów kilkadziesiątoelektronowych, możemy wyznaczyć efekty korelacyjne jedynie na najniższym dostępnym poziomie, obliczając np. poprawkę drugiego rzędu w rachunku zaburzeń Möllera-Plesseta (MP2). Ideałem metody kwantowochemicznej byłby schemat obliczeniowy, który dla baz funkcyjnych bliskich granicy Hartree-Focka pozwoliłby na odtworzenie energii korelacji na poziomie FCI. Ideał ten jest jednak nieosiągalny ani dzisiaj ani w przewidy-

walnej przyszłości w odniesieniu do układów interesujących z chemicznego punktu widzenia. Takie obliczenia można obecnie wykonać dla układów kilkuelektronowych. Stąd też w wielu laboratoriach naukowych na świecie prowadzone są badania, których celem jest stworzenie nowych metod obliczeniowych chemii kwantowej, które pozwalałyby na maksymalnie dokładne wyznaczenie poprawek korelacyjnych, tzn. na uzyskanie wyników bliskich wartościom dokładnym, z możliwością stosowania tych metod dla baz funkcyjnych znacząco większych niż te, dla których prowadzi się obliczenia FCI.

Należy podkreślić, że energia wyznaczona w ramach przybliżenia jednoelektronowego stanowi dobrze ponad 99% całkowitej energii cząsteczki. Wydaje się więc, że gra jest niewarta świeczki i nie ma sensu ponosić wielkich kosztów dla dokładniejszego obliczenia małego ułamka energii całkowitej. Taki wniosek byłby jednak

fałszywy, ponieważ w większości sytuacji, nie energia całkowita jest ostatecznym celem obliczeń, lecz efekty energetyczne różnorodnych procesów.

Ogólnie biorąc poprawki korelacyjne są ważne wtedy, kiedy w czasie badanego procesu ulega zmianie liczba par elektronowych. Klasycznym przykładem jest tutaj proces dysocjacji homolitycznej, w którym w miejsce pary elektronowej powstają dwa niesparowane elektrony. Poprawki korelacyjne w tym procesie stanowią kilkadziesiąt procent całkowitej energii dysocjacji, a zdarza się też, że tego rodzaju obliczenia bez korelacji tracą sens. Innymi przykładami takich procesów jest jonizacja, tzn. wyznaczanie potencjałów jonizacji lub powinowactwa elektronowego, wyznaczanie energii wzbudzeń elektronowych, badanie przebiegu reakcji chemicznych, np. wyznaczanie energii aktywacji lub efektu energetycznego reakcji.

Inną klasę problemów, dla których po-

poprawki korelacyjne są ważne, stanowi wyznaczenie własności molekularnych, elektrycznych, magnetycznych i spektroskopowych. W wielu przypadkach, np. dla obliczeń własności pierwszego rzędu, poprawki korelacyjne mieszczą się w przedziale 10–20% całkowitej wartości. Ale zdarzają się także sytuacje, przy wyznaczaniu bardziej subtelnych efektów lub własności wyższych rzędów (np. hiperpolaryzowalności), że wkład korelacyjny może sięgać 50% lub więcej.

Jak widać, w realnych obliczeniach kwantowochemicznych stosowane schematy obliczeniowe muszą wychodzić poza metodę Hartree-Focka (dlatego określa się je często jako metody posthartree-fockowskie).

Jedną z możliwości na dokonanie konfrontacji wyników teoretycznych z danymi doświadczalnymi jest możliwość ekstrapolacji bardzo zaawansowanych poprawek korelacyjnych uzyskanych dla małych baz na bazy większe, możliwie bliskie granicy Hartree-Focka.

Tabela 1: Poprawki korelacyjne (mH) dla różnych wariantów metody CI, MBPT i CC w stosunku do wartości FCI^{a)} dla molekuł HF i H₂O (baza DZP; zamrożone orbitale rdzenia).

Method	HF			H ₂ O		
	R _e	1.5R _e	2.0R _e	R _e	1.5R _e	2.0R _e
CISD ^{b,c)}	9.38	14.9	27.6	12.9	30.4	75.6
CISDT ^{b,c)}	7.01	11.1	19.2	10.6	23.5	60.3
CISDTQ ^{b,c)}	0.28	0.49	0.92	0.40	1.55	6.29
CISDTQP ^{b,c)}	0.08	0.16	0.28	0.16		
CISDTQPH ^{b,c)}	0.00	0.01	0.01	0.00		
CISDTQPH7 ^{b,c)}	0.00	0.00	0.00	0.00		
MBPT(2) ^{d)}	7.80	10.6	24.0	13.0	23.3	53.7
MBPT(3) ^{d)}	5.44	11.9	27.0	7.22	26.4	74.6
MBPT(4) ^{d)}	-0.26	0.77	4.84	0.92	5.76	14.9
MBPT(5) ^{d)}	0.81	2.29	8.10	0.70	4.98	17.0
MBPT(6) ^{d)}	-0.23	-0.41	-1.13	0.08	1.82	4.06
CCSD ^{e)}	3.01	5.10	10.2	4.12	10.2	21.4
CCSDT ^{e)}	0.27	0.65	1.13	0.53	1.78	-2.47
CCSDTQ ^{e)}	0.02	0.04	0.06	0.02	0.14	-0.02
CCSDTQP ^{f)}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03

^{a)} Dla HF: *C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff, P. R. Taylor, N. C. Handy, P. J. Knowles, J. Chem. Phys.*, **85**, 1469 (1986), dla H₂O: *C. W. Bauschlicher, Jr., P. R. Taylor, J. Chem. Phys.*, **85**, 2779 (1986).

^{b)} *M. Kallay, P. R. Surjan, J. Chem. Phys.*, **113**, 1359 (2000).

^{c)} *M. Kallay, P. R. Surjan, J. Chem. Phys.*, **115**, 2945 (2001).

^{d)} *S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett.*, **237**, 264 (1995).

^{e)} *S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys.*, **97**, 4282 (1992).

^{f)} *M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys.*, **116**, 4382 (2002).

Tabela 2: Częstości harmoniczne dla cząsteczki N₂ obliczone różnymi wariantami metody CC.

Baza funk.	Liczba funk. baz.	CC					Eksp.
		SD(T)	SDT	SDT(Q _f)	SDTQ	SDTQ(P _f)	
		ω [cm ⁻¹]					
cc-pVDZ	28	2339 ^{a)}	2347 ^{a)}	2325 ^{a)}	2328 ^{a)}	2324 ^{b)}	
cc-pV5Z	182	2360 ^{a)}	2370 ^{a)}	2351 ^{a)}	2354^{a,c)}	2350^{c)}	
cc-pCV5Z	290	2370 ^{d)}	2380^{a,c)}	2361^{a,c)}	2364^{a,c)}	2360^{c)}	
cc-pV6Z	280	2361 ^{a)}	2371^{a,c)}	2352^{a,c)}	2355^{a,c)}	2351^{c)}	
cc-pCV6Z	460	2371 ^{d)}	2381^{a,c)}	2362^{a,c)}	2365^{a,c)}	2361^{c)}	2358.6 ^{e)}

^{a)} S. A. Kucharski, J. D. Watts, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **302**, 295 (1999).

^{b)} M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Mol. Struct.*, **547**, 269 (2001)

^{c)} Wartości ekstrapolowane – M. Musiał, *Praca doktorska*, UŚ, Katowice 2002.

^{d)} K. A. Peterson, A. K. Wilson, D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., *Theor. Chim. Acta*, **97**, 251 (1997).

^{e)} K. P. Huber, G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold: New York, 1979.