

Własności molekularne w metodzie CC i EOM-CC

Monika Musiał

Zakład Chemii Teoretycznej
Instytut Chemii
Uniwersytet Śląski

Metoda sprzężonych klasterów Coupled Cluster (CC)

eksponencjalna parametryzacja funkcji falowej

$$|\Psi_0\rangle = e^{\mathbf{T}}|\Phi_0\rangle$$

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 \dots + \mathbf{T}_N$$

gdzie

$$\mathbf{T}_n = (n!)^{-2} \sum_{ab\dots} \sum_{ij\dots} t_{ij\dots}^{ab\dots} a^\dagger b^\dagger \dots j_i$$

- równania na amplitudy:

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | e^{-\mathbf{T}} \mathbf{H} e^{\mathbf{T}} | \Phi_0 \rangle = 0$$

- wyrażenie na energię:

$$\mathbf{E} = \langle \Phi_0 | e^{-\mathbf{T}} \mathbf{H} e^{\mathbf{T}} | \Phi_0 \rangle$$

Rozwijamy e^x w szereg:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

Analogicznie operator e^T :

$$e^T = 1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \frac{1}{6}T^3 + \dots$$

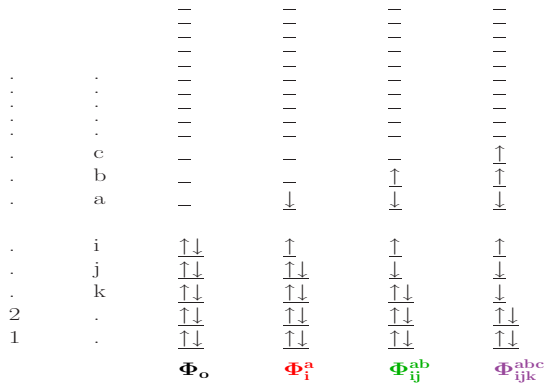
Wówczas:

$$\Psi_o = (1 + T_1 + T_2 + \dots + \frac{1}{2}T_1^2 + T_1T_2 + \frac{1}{2}T_2^2 + \dots)\Phi_o$$

Ponieważ operatory klasterowe są op. wzbudzeń elektronowych, zatem rozwinięcie klasterowe jest rozwinięciem funkcji Ψ_{CC} na konfiguracje wzbudzone:

$$\Psi_{CC} = \Phi_o + \sum_{a,i} t_i^a \Phi_i^a + \sum_{a,b,i,j,a>b,i>j} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b + t_j^a t_i^b) \Phi_{ij}^{ab} + \sum_{a,b,c,i,j,k,i>j>k,a>b>c} (t_{ijk}^{abc} + t_{ij}^{ab} t_k^c \dots) \Phi_{ijk}^{abc} + \dots$$

METODA CC



Wprowadzamy rozwinięcie klasterowe do równania Schrödingera

$$\begin{aligned} H\Psi_{CC} &= E\Psi_{CC} \\ He^T\Phi_o &= Ee^T\Phi_o \quad (*) \end{aligned}$$

Rozwiązanie równania Schrödingera

$$\mathbf{H}\Psi_{CC} = \mathbf{E} \Psi_{CC}$$

sprowadza się do:

- znalezienia amplitud klasterowych:
 $t_i^a, t_{ij}^{ab}, t_{ijk}^{abc}, \dots$
- energii \mathbf{E}

Mnożąc lewostronnie równanie (*), czyli równanie $He^T\Phi_o = Ee^T\Phi_o$, przez e^{-T} otrzymujemy:

$$e^{-T}He^T\Phi_o = E\Phi_o \quad (**)$$

a następnie dokonując projekcji na wektor Φ_o (tj. rzutując lewostronnie na $|\Phi_o\rangle$) otrzymujemy wyrażenie na energię:

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

Natomiast rzutując równanie (**) na konfiguracje wzbudzone względem $|\Phi_o\rangle$, otrzymujemy **równania na amplitudy metody CC**:

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

METODA CC

- CCD $\mathbf{T} = \mathbf{T}_2$
- CCSD $\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2$
- CCSDT $\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3$
- CCSDTQ $\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_4$
- CCSDTQP $\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_4 + \mathbf{T}_5$
- \vdots

Centralną wielkością w teorii CC jest tzw.
hamiltonian transformowany przez podobieństwo, \bar{H} :

$$\bar{H} = e^{-T} H e^T = (H e^T)_c$$

Wobec powyższego możemy **równania na amplitudy** zapisać w następującej postaci:

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | (He^T)_c | \Phi_o \rangle = 0$$

Podobnie możemy zapisać **wyrażenie na energię**:

$$E = \langle \Phi_o | (He^T)_c | \Phi_o \rangle$$

Model CCD

$$(\mathbf{T} = \mathbf{T}_2)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | (\mathbf{H}_N (1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_2^2/2))_c | \Phi_o \rangle = 0$$

Model CCSD

$$(\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2)$$

$$\langle \Phi_i^a | (\mathbf{H}_N (1 + \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_1^2/2 + \mathbf{T}_1\mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_1^3/6))_c | \Phi_o \rangle$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | (\mathbf{H}_N (1 + \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_1^2/2 + \mathbf{T}_1\mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_2^2/2 + \mathbf{T}_1^3/6 + \mathbf{T}_1\mathbf{T}_2/2 + \mathbf{T}_1^4/24))_c | \Phi_o \rangle = 0$$

Model CCSDT

$$(\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3)$$

$$\langle \Phi_i^a | (\mathbf{H}_N (1 + \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_1^2/2 + \mathbf{T}_1\mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_1^3/6))_c | \Phi_o \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | (\mathbf{H}_N (1 + \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_1^2/2 + \mathbf{T}_1\mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_1\mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_2^2/2 + \mathbf{T}_1^3/6 + \mathbf{T}_1^2\mathbf{T}_2/2 + \mathbf{T}_1^4/24))_c | \Phi_o \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ijk}^{abc} | (\mathbf{H}_N (\mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_1\mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_1\mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_2^2/2 + \mathbf{T}_2\mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_1^2\mathbf{T}_2/2 + \mathbf{T}_1^2\mathbf{T}_3/2 + \mathbf{T}_1\mathbf{T}_2^2/2 + \mathbf{T}_1^3\mathbf{T}_2/6))_c | \Phi_o \rangle = 0$$

wymiarowa ekstensywność

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

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

$$\Psi_{AB} = \exp(\mathbf{T}_{AB})|\Phi_{AB}\rangle = \exp(\mathbf{T}_A)|\Phi_A\rangle \exp(\mathbf{T}_B)|\Phi_B\rangle = \Psi_A \Psi_B$$

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

Metoda równań ruchu sprzężonych klasterów Equation-Of-Motion Coupled Cluster (EOM-CC)

Równanie Schrödingera:

$$H|\Psi_k^{XX}\rangle = E_k |\Psi_k^{XX}\rangle \quad k = 1, 2, \dots$$

Funkcja falowa dla stanu wzbudzonego:

$$|\Psi_k\rangle = R(k) |\Psi_0\rangle$$

Operator wzbudzeń:

$$R(k) = r_0(k) + R_1(k) + R_2(k) + R_3(k) + \dots + R_N(k)$$

$$R(k) = r_o(k) + \frac{1}{2} \sum_{i,a} r_i^a(k) a^\dagger i + \frac{1}{4} \sum_{abij} r_{ij}^{ab}(k) a^\dagger b^\dagger j i + \dots$$

Ogólna postać równania własnego:

$$\bar{\mathbf{H}}\mathbf{R}(\mathbf{k}) = \omega_{\mathbf{k}}\mathbf{R}(\mathbf{k})$$

gdzie: $\omega_{\mathbf{k}}$ – energie wzbudzeń

Hamiltonian transformowany przez podobieństwo \bar{H}
nie jest hermitowski

- dwa wektory własne:

prawy ($R^{XX}(k)$) oraz lewy ($L^{XX}(k)$)

$$|\Psi\rangle = e^T R^{XX}(k) |\Phi_o\rangle$$

$$\langle\widetilde{\Psi}| = \langle\Phi_o| L^{XX}(k) e^{-T}$$

- każdy z wektorów własnych ma takie same wartości własne czyli energie wzbudzeń; jeżeli jesteśmy zainteresowani nie tylko energią ale własnościami molekularnymi (np. momentem dipolowym) musimy rozwiązać obydwa równania.

Tak więc oba wektory (prawy i lewy) są niezbędne do konstrukcji macierzy gęstości, ale nie są konieczne do wyznaczania energii wzbudzeń.

- Ogólna postać operatora L (tzw. operatora deekscytacji):

$$L(k) = l_0(k) + L_1(k) + L_2(k) + L_3(k) + \dots$$

$$L(k) = l_0(k) + \sum_{ia} l_a^i i^\dagger a + \frac{1}{4} \sum_{abij} l_{ab}^{ij} i^\dagger j^\dagger ba + \dots$$

Poziom deekscytacji jest równy poziomowi wzbudzenia.

Własności molekularne

Zgodnie z twierdzeniem Hellmanna-Feynmana wartość średnia operatora F jest pochodną energii po parametrze λ .

Twierdzenie to jest spełnione dla metod wariacyjnych.

Dla metod niewariacyjnych własności pierwszego rzędu obliczać możemy jako:

- pochodną energii
- albo wartość średnią z przybliżoną funkcją falową

Analityczne pierwsze pochodne energii po
zaburzeniu w metodzie CC i EOM-CC

Pierwsze pochodne energii po zaburzeniu stan podstawowy

Punktem wyjścia jest wyrażenie na energię korelacji w metodzie CC:

$$\Delta E(\lambda) = \langle \Phi_o | e^{-T(\lambda)} H_N(\lambda) e^{T(\lambda)} | \Phi_o \rangle$$

Zakładamy, iż hamiltonian jest postaci:

$$H(\lambda) = H + \lambda O$$

gdzie:

- H - hamiltonian niezaburzony
- λ - parametr charakteryzujący wielkość zaburzenia reprezentowanego przez operator O

Własności molekularne

Różniczkując po parametrze λ powyższe wyrażenie po prostych przekształceniach algebraicznych otrzymujemy wyrażenie na pierwszą pochodną energii

$$\Delta E^\lambda = \langle \Phi_o | (1 + \Lambda) \bar{O}_N | \Phi_o \rangle$$

gdzie Λ jest tzw. **operatorem deekscytacji**:

$$\begin{aligned} \Lambda &= \Lambda_1 + \Lambda_2 + \dots + \Lambda_N = \\ &= \sum_{ia} \lambda_a^i i^\dagger a + \frac{1}{4} \sum_{ijab} \lambda_{ab}^{ij} i^\dagger j^\dagger ba + \dots + \\ &+ \frac{1}{(n!)^2} \sum_{i,j,l,\dots,a,b,c,\dots} \lambda_{abc\dots}^{ijl\dots} i^\dagger j^\dagger l^\dagger \dots cba \end{aligned}$$

Powyższe wyrażenie na pierwszą pochodną energii otrzymamy również startując z funkcjonału na energię postaci:

$$\begin{aligned}\mathcal{E}(\Lambda, T) &= \langle \Phi_o | (1 + \Lambda) e^{-T} H_N e^T | \Phi_o \rangle \\ &= \langle \Phi_o | (1 + \Lambda) \bar{H}_N | \Phi_o \rangle\end{aligned}$$

Pierwsze pochodne energii po zaburzeniu dla stanów wzbudzonych

Postać tzw. funkcjonału $\varepsilon(L, T, R)$ (będącego podstawą do wyznaczania pochodnych dla stanów wzbudzonych) jest następująca:

$$\varepsilon(L, T, R) = \langle \Phi_o | L e^{-T} H_N e^T R | \Phi_o \rangle$$

Wielkości L, R, T, H_N są funkcjami parametru zaburzenia λ . Różniczkując powyższe równanie po parametrze λ otrzymujemy wyrażenie na pierwszą pochodną energii po zaburzeniu:

$$\varepsilon^\lambda = \langle \Phi_o | L e^{-T} \frac{\partial H_N}{\partial \lambda} e^T R | \Phi_o \rangle + \langle \Phi_o | Z e^{-T} \frac{\partial H_N}{\partial \lambda} e^T | \Phi_o \rangle \quad (*)$$

Własności molekularne

Zauważmy, że pierwszy składnik w równaniu (*) możemy uważać za wyrażenie na wartość oczekiwaną operatora $\frac{\partial H_N}{\partial \lambda}$ tzn.

$$\mathcal{E}^\lambda = \langle \tilde{\Psi} | \frac{\partial H_N}{\partial \lambda} | \Psi \rangle$$

pamiętając, iż $\tilde{\Psi}$ i Ψ są zdefiniowane następująco:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Psi} | &= \langle \Phi_o | L e^{-T} \\ | \Psi \rangle &= e^T R | \Phi_o \rangle \end{aligned}$$

Drugi składnik w równaniu (*) zawiera operator Z , który spełnia w równaniach EOM podobną rolę jak operator Λ w teorii pierwszych pochodnych dla stanu podstawowego.

Operator Z w modelu CCSD przyjmuje postać:

$$Z = Z_1 + Z_2 = \sum_{ia} z_a^i i^\dagger a + \frac{1}{4} \sum_{ijab} z_{ab}^{ij} i^\dagger j^\dagger ba$$

Własności molekularne

Znając równanie na pierwszą pochodną energii po zaburzeniu ε^λ dla stanu wzbudzonego możemy teraz zapisać wyrażenie na elementy jednocząstkowej macierzy gęstości zakładając, iż

$$H(\lambda) = H + \lambda O$$

gdzie λ – parametr charakteryzujący wielkość zaburzenia reprezentowanego przez operator O .

$$\varepsilon^\lambda = \langle \Phi_o | L e^{-T} O e^T R | \Phi_o \rangle + \langle \Phi_o | Z e^{-T} O e^T | \Phi_o \rangle$$

$$\gamma_{pq} = \langle \Phi_o | L (p^\dagger q e^T)_c R | \Phi_o \rangle + \langle \Phi_o | Z (p^\dagger q e^T)_c | \Phi_o \rangle$$

Zaburzenie, np. włączone pole elektryczne, może wpłynąć na wartości amplitud klasterowych, a także na wartość energii korelacji dwójako, tj. bezpośrednio i pośrednio.

Wpływ bezpośredni:

wskutek zmiany hamiltonianu zmieniają się równania CC czyli otrzymujemy zmodyfikowane amplitudy klasterowe i energię korelacji.

Wpływ pośredni:

zmiana wartości amplitud wynika również z faktu, że dodatkowe pole zmienia także orbitale molekularne (relaksacja orbitali), a to powoduje modyfikacje rozwiązań na poziomie posthartree-fockowskim.

Możemy zatem wyznaczyć analityczne pochodne dla niezrelaksowanych orbitali, biorąc pod uwagę tylko odpowiedź amplitud klasterowych na zaburzenie i zakładając, że orbitale molekularne pozostają niezmiennione, albo odpowiedź pełną tzn. dopuszczającą relaksację orbitali i amplitud.

W przypadku stanów wzbudzonych sytuacja jest jeszcze bardziej skomplikowana, jako że w wyrażeniu na pełną pochodną energii stanu wzbudzonego można wyróżnić trzy elementy:

- składnik związany z relaksacją orbitali
- składnik związany z relaksacją amplitud klasterowych
- składnik związany z modyfikacją równań EOM

Jak wskazują wyniki prac Bartletta i współpracowników relaksacja orbitali stanowi mniej istotny składnik pochodnej energii stanu podstawowego.

Podobnie w przypadku obliczeń EOM, jak wykazał Stanton, zarówno składnik odpowiedzialny za relaksację orbitalową jak i składnik odpowiedzialny za relaksację amplitud klasterowych mają znacznie mniejszy udział w wartości pochodnej energii stanu wzbudzonego niż składnik generowany bezpośrednio przez równania EOM.

Podsumowując:

Postać funkcjonału na energię postaci:

$$\varepsilon(L, T, R) = \langle \Phi_o | L e^{-T} H_N e^T R | \Phi_o \rangle$$

jest dobrym punktem wyjścia do obliczania własności pierwszego rzędu (np. momentów multipolowych)

Zamieniając np. H na operator dipolowego pola elektrycznego otrzymujemy elektryczny moment dipolowy dla danego stanu wzbudzonego.

Analityczne obliczanie własności

Analityczne pochodne energii po zaburzeniu

Analitycznie z teorii odpowiedzi (**response theory**) obliczamy własności dla CC, mając do dyspozycji wektor Λ i wtedy możemy wyznaczyć macierz gęstości a tym samym poszukiwane własności molekularne.

Dla stanów wzbudzonych, których dotyczy metoda EOM-CC, także możemy wyznaczyć macierz gęstości rozwiązując równania EOM-CC dla lewego i prawego wektora.

Numeryczne obliczanie własności

Różniczkowanie numeryczne metodą pola skończonego (**finite field**)

Obliczamy pożądaną wielkość z wzoru:

$$\frac{E(\alpha) - E(-\alpha)}{2\alpha}$$

gdzie α – siła pola

W tych obliczeniach odnosimy przyrost energii całkowitej wybranego stanu do wartości pola.

Numeryczne obliczanie momentu dipolowego

Test run on H2O EOM-CCSD props

O

H 1 R

H 1 R 2 A

R=0.957

A=104.5

```
*ACES2(BASIS=PBS,CALCLEVEL=CCSD,UNITS=0  
MEMORY_SIZE=5GB,SYMMETRY=ON  
SCF_MAXCYC=600,SCF_CONV=12,REF=RHF  
SPHERICAL=ON,CC_CONV=12,CC_MAXCYC=500  
EXCITE=EOMEE,EE_SYM=2-2-2-2,ZFIELD=200)
```


Numeryczne obliczanie momentu dipolowego

Obliczenia z polem: ZFIELD=200

CCSD energy is -76.289515087068 a.u.

Summary of EOM-CCSD excitation energies

SYM.	ROOT #	EE(eV)	EE(cm-1)	OSC. STR.	TOTAL ENERGY
1	1	9.8176	79184.43		-75.92872426
2	1	7.3942	59637.83		-76.01778515
3	1	11.5608	93244.08		-75.86466377
4	1	9.1500	73800.06		-75.95325725

Numeryczne obliczanie momentu dipolowego

Obliczenia bez pola

CCSD energy is -76.289660900287 a.u.

Summary of EOM-CCSD excitation energies

SYM.	ROOT #	EE(eV)	EE(cm-1)	OSC. STR.	TOTAL ENERGY
1	1	9.8243	79238.03		-75.92862587
2	1	7.4016	59697.89		-76.01765731
3	1	11.5679	93301.45		-75.86454819
4	1	9.1569	73855.17		-75.95315198

Analityczne obliczanie momentu dipolowego uogólniona wartość oczekiwana

Test run on H2O EOM-CCSD props

O

H 1 R

H 1 R 2 A

R=0.957

A=104.5

*ACES2(BASIS=PBS,CALCLEVEL=CCSD,UNITS=0

MEMORY_SIZE=5GB,SYMMETRY=ON

SCF_MAXCYC=600,SCF_CONV=12,REF=RHF

SPHERICAL=ON,CC_CONV=12,CC_MAXCYC=500

ESTATE_PROP=EXPECTATION,EXCITE=EOMEE,EE_SYM=1-0-0-0)

Analityczne obliczanie momentu dipolowego uogólniona wartość oczekiwana

Ground state properties

Dipole moment -0.000000000000 -0.000000000000 **0.724043731619**

Second moment of charge distribution :

XX : 5.846697 YY : 7.462874 ZZ : 6.759556

XY : 0.000000 YZ : 0.000000 YZ : 0.000000

Spherical average : 6.689709

Excited state properties

Dipole moment -0.000000000000 -0.000000000000 **-0.523936420278**

Second moment of charge distribution :

XX : 10.584618 YY : 14.384101 ZZ : 12.303047

XY : 0.000000 YZ : 0.000000 YZ : 0.000000

Spherical average : 12.423922

Solution of 1 roots required 21 iterations.
