

# Warianty obliczeniowe metody sprzężonych klasterów

Monika Musiał

*Uniwersytet Śląski w Katowicach*

Jeżeli w układzie  $N$ -elektronowym uwzględniamy w rozwinięciu klasterowym operator  $T_N$  to definiujemy w ten sposób pełną metodę sprzężonych klasterów (FCC), a uzyskana w tym schemacie energia korelacji stanowi jej dokładną wartość w danej bazie funkcyjnej i jest identyczna z wartością energii otrzymywanej w pełnej metodzie oddziaływania konfiguracji. Metoda FCC w praktyce obliczeniowej nie jest stosowana, po pierwsze z powodu wysokiego stopnia komplikacji równań, a po drugie, z powodu dużych kosztów takich obliczeń. W praktyce obliczeniowej stosuje się ograniczenie rozwinięcia klasterowego do niskich wzbudzeń. Charakteryzując stosowane realizacje metody CC zwykle dzielimy je na dwie kategorie: **modele pełne** oraz **warianty przybliżone**.

Przez **model pełny** rozumiemy taki wariant teorii sprzężonych klasterów, który jest zdefiniowany przez długość rozwinięcia klasterowego, bez wprowadzania dodatkowych przybliżeń. Jeżeli w poniższym wyrażeniu

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_n \quad n < N \quad (1)$$

przyjmujemy, że ograniczamy rozwinięcie do  $n=2$  to oznaczamy otrzymany model jako CCSD ( $T_1$  — Singles,  $T_2$  — Doubles). Włączenie operatora wzbudzeń potrójnych ( $T = T_1 + T_2 + T_3$ ) definiuje metodę

CCSDT ( $T_3$  — Triples), a włączenie operatora  $T_4$  ( $T = T_1 + T_2 + T_3 + T_4$ ) model CCSDTQ ( $T_4$  — Quadruples). Realizacja pełnego modelu wymaga uwzględnienia w konkretnym równaniu klasterowym wszystkich operatorów występujących w rozważanym modelu, o ile dają niezerowe wkłady oraz należy rozwiązać wszystkie równania na amplitudy wynikające z modelu. Przy okazji należy wspomnieć o tzw. kompletnych równaniach na określoną amplitudę. Przy okazji wyprowadzania równania na amplitudy  $t_i^a$  stwierdziliśmy, że operator  $T_4$  (i operatory wyższe) daje zerowy wkład do równania. Oznacza to, że przy przejściu od modelu CCSDT do modelu CCSTQ **równanie na  $T_1$  nie ulega zmianie**. Nie jest to prawdą, rzecz jasna, przy przejściu od modelu CCSD do CCSDT, gdyż w tym ostatnim pojawia się operator  $T_3$ , którego wkład w równaniu na  $T_1$  jest niezerowy i należy go uwzględnić. Podobnie, kompletne równanie na amplitudy wzbudzeń podwójnych pojawia się w modelu CCSDTQ i jego rozszerzenie o np. wzbudzenia pięciokrotne ( $T_5$ ), nie zmienia już równań ani na amplitudy  $T_1$  ani na amplitudy  $T_2$ . Łatwo zaobserwować, że kompletność równania na amplitudy związana z operatorem  $T_k$ , jest osiągnięta w modelu angażującym, jako najwyższy klaster, operator  $T_{k+2}$ .

**Warianty przybliżone** konstruuje się wprowadzając uproszczenia do modelu pełnego. Zakres tych uproszczeń jest różny i podzielimy go umownie na dwie grupy: sformułowania iteracyjne i nieiteracyjne. Zilustrujmy to na przykładzie wariantu, w którym w sposób przybliżony włączono do rozwinięcia klasterowego operator  $T_3$ . W wersji iteracyjnej otrzymujemy np. metodę oznaczoną akronimem CCSDT-1, która jest zdefiniowana przez poniższe równania:

$$\begin{aligned}
D_i^{aa} t_i^a &= \langle \Phi_i^a | V_N e^{T_1+T_2+T_3} | \Phi_0 \rangle_{conn} \\
D_{ij}^{ab} t_{ij}^{ab} &= \langle \Phi_{ij}^{ab} | V_N e^{T_1+T_2+T_3} | \Phi_0 \rangle_{conn} \\
D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} &= \langle \Phi_{ijk}^{abc} | V_N T_2 | \Phi_0 \rangle_{conn}
\end{aligned} \tag{2}$$

Jak widać w wariacie CCSDT-1 równania na amplitudy  $T_1$  i  $T_2$  są identyczne jak w modelu CCSDT, natomiast w równaniu na amplitudy wzbudzeń potrójnych uwzględniono tylko jeden wyraz  $T_2$ . Ze względu na prostą formę równania na amplitudy  $T_3$  wariant CCSDT-1 jest stosunkowo łatwy w realizacji. Stosowane są także inne, nieco bardziej zaawansowane, ale również przybliżone, warianty modelu CCSDT. Jeden z nich jest oznaczony skrótem CCSDT-2 i polega na włączeniu do równania na  $T_3$  dodatkowego wyrazu z rozwinięcia  $e^T$ :

$$D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} = \langle \Phi_{ijk}^{abc} | V_N (T_2 + T_2^2/2) | \Phi_0 \rangle_{conn} \tag{3}$$

zaś wariant CCSDT-3 w równaniu na  $T_3$  uwzględnia wszystkie wyrazy niezawierające operatora  $T_3$  co można zapisać w następujący sposób:

$$D_{ijk}^{abc}t_{ijk}^{abc} = \langle \Phi_{ijk}^{abc} | V_N e^{T_1+T_2} | \Phi_0 \rangle_{conn} \quad (4)$$

Podobnie można rozważyć podstawowe warianty iteracyjne w wyższych modelach, np. w modelu CCSDTQ definiuje się model CCSDTQ-1 jako:

$$D_i^{aa}t_i^a = \langle \Phi_i^a | V_N e^{T_1+T_2+T_3} | \Phi_0 \rangle_{conn}$$

$$D_{ij}^{ab}t_{ij}^{ab} = \langle \Phi_{ij}^{ab} | V_N e^{T_1+T_2+T_3+T_4} | \Phi_0 \rangle_{conn}$$

$$D_{ijk}^{abc}t_{ijk}^{abc} = \langle \Phi_{ijk}^{abc} | V_N e^{T_1+T_2+T_3} | \Phi_0 \rangle_{conn} \quad (5)$$

$$D_{ijkl}^{abcd}t_{ijkl}^{abcd} = \langle \Phi_{ijkl}^{abcd} | V_N (T_3 + T_2^2/2) | \Phi_0 \rangle_{conn} \quad (6)$$

Wprowadzenie modelu CCCSDTQ-1 polega więc na uwzględnieniu operatora  $T_4$  tylko w równaniu na  $T_2$  (w równaniu na  $T_1$ , kompletnym już na poziomie modelu CCSDT nie może się pojawić) oraz na włączeniu dodatkowego równania na amplitudy  $T_4$ , w którym rozważa się tylko dwa wkłady z rozwinięcia  $e^T$ :  $T_3$  oraz  $T_2^2/2$ .

Odrębną grupę stanowią metody nieiteracyjne. Ogólna zasada tworzenia tych metod polega na tym, że pełne modele CC są rozwiązywane dla niższych klasterów, np. na poziomie CCSD, natomiast wkłady od operatorów wyższych, np.  $T_3$ , są wyznaczone dopiero po uzbieźnieniu

procesu iteracyjnego. Jeden z najpopularniejszych wariantów metody sprzężonych klastrów określany skrótem CCSD(T) jest zdefiniowany na podobnej zasadzie. Rozwiązując (tzn. iterując aż do uźbieźnienia) równania CCSD znajdujemy amplitudy operatorów  $T_1$  i  $T_2$ . Na ich podstawie konstruujemy wkład do energii pochodzący od operatora  $T_3$ . Najpierw wyznaczamy amplitudy  $t_{ijk}^{abc}$ :

$$D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} = \langle \Phi_{ijk}^{abc} | V_N T_2 | \Phi_0 \rangle_{conn} \quad (7)$$

a następnie obliczamy wkład do energii  $E(T_3)$  zgodnie z wyrażeniem:

$$E(T_3) = \langle \Phi_0 | T_1^\dagger V_N T_3 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | T_2^\dagger V_N T_3 | \Phi_0 \rangle \quad (8)$$

gdzie  $T_1^\dagger$  i  $T_2^\dagger$  zawierają uźbieźnione amplitudy z modelu CCSD a symbol  $\dagger$  oznacza sprzężenie hermitowskie. Całkowita energia korelacji w metodzie CCSD(T) przedstawia się wyrażeniem:

$$E_{CCSD(T)} = E_{CCSD} + E(T_3) \quad (9)$$

Wariant nieiteracyjny CCSD(T) ma zdecydowaną przewagę nad schematem iteracyjnym CCSDT-1 jeżeli chodzi o koszt obliczeń. Zawiera się ona w tym, że w metodzie iteracyjnej amplitudy operatora  $T_3$  są wyznaczane w każdej iteracji i podobnie równie kosztowny wkład od operatora  $T_3$  do równania na amplitudy wzbudzeń podwójnych. W metodzie CCSD(T) taka operacja jest wykonywana tylko jeden raz, po

rozwiązaniu równań CCSD. Przy okazji porównywania kosztów obliczania wartości diagramów występujących w równaniach metody CC warto zrobić dygresję na temat tzw. rzędu procedury obliczeniowej. Podaje on względną zależność czasu obliczeń od rozmiaru układu i wyrażany jest wyrażeniem  $n^k$ , gdzie  $k$  oznacza liczbę wszystkich linii w diagramie. Wielkość  $n^k$  wskazuje, że jeśli np. przejdziemy od obliczeń dla monomeru do obliczeń dla dimeru (liczba orbitali zajętych i liczba orbitali wirtualnych wzrastają dwukrotnie) to czas (czytaj: koszt) obliczeń wzrośnie  $2^k$  razy. Mówimy też, że koszt obliczeń skaluje się z rozmiarem układu jak  $n^k$ . Rząd ten można określić dla każdego z diagramów występujących w równaniach CC, a ten, któremu odpowiada najwyższa wartość  $k$ , staje się rzędem procedury całej metody. Z punktu widzenia obliczeń komputerowych interesuje nas liczba orbitali zajętych w stanie referencyjnym ( $n_{occ}$ ) oraz liczba orbitali niezajętych w stanie referencyjnym, czyli tzw. orbitali wirtualnych ( $n_{vir}$ ). W wyniku tego dla każdego diagramu możemy teraz określić rząd procedury obliczeniowej następująco:  $n_{occ}^h n_{vir}^p$ , gdzie  $h$ –liczba linii dziurowych,  $p$ –liczba linii cząstkowych w diagramie ( $k = h + p$ ).

Tabela 1: Rzędy procedur obliczeniowych dla przykładowych wariantów iteracyjnych i nieiteracyjnych metody CC.

metoda	skalowanie
CCSD	$n^6$
CCSDT	$n^8$
CCSDTQ	$n^{10}$
CCSDT-1	$n^7$
CCSDTQ-1	$n^9$
CCSD(T)	$n^7$ <sup>a)</sup>
CCSDT(Q)	$n^9$ <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> pojedyncza iteracja.