

METODA SPRZEŻONYCH
KLASTERÓW

METODA MIESZANIA
KONFIGURACJI

Monika Musiał

Jednym z ważniejszych zadań chemii kwantowej jest opracowywanie nowych metod obliczeniowych umożliwiających bardzo dokładne wyznaczenie energii korelacji gdyż obliczenia jakie się często przeprowadza przy użyciu metody Hartree-Focka (HF) obarczone są błędem spowodowanym tym, iż zakłada się, że każdy elektron porusza się w uśrednionym (a nie w aktualnym) polu pochodzącym od pozostałych elektronów. Dopuszcza się więc sytuacje, w której elektrony o spinach antyrównoległych mogą znajdować się blisko siebie. Ten błąd liczbowo ujmuje **energia korelacji**, która jest różnicą między energią dokładną (w przybliżeniu nierelatywistycznym) a energią Hartree-Focka:

$$E_{\text{korelacji}} = E_{\text{dokładna}} - E_{\text{HF}}$$

Stanowi ona niewielką część całkowitej energii układu kwantowochemicznego i z reguły jej wartość nie przekracza 1% całkowitej energii ale w sytuacjach interesujących chemika jej obliczanie ma ogromne znaczenie np. przy wyznaczaniu:

- energii dysocjacji
- energii stanów przejściowych
- własności molekularnych, takich jak częstości harmoniczne a także optymalne geometrie
- własności elektryczne
- oraz wielu innych sytuacjach

Można więc powiedzieć, iż energia korelacji jest miarą niedoskonałości przybliżenia jednoelektronowego (modelu cząstek niezależnych) gdyż w rzeczywistości z powodu kulombowskiego odpychania elektrony nie poruszają się niezależnie i stan każdego z nich zależy od aktualnego a nie uśrednionego położenia wszystkich pozostałych elektronów. Mówimy wówczas, iż ruchy elektronów w układzie wieloelektronowym są skorelowane.

METODY KWANTOWOCHEMICZNE

Wave Function Theory WFT

metody oparte na
funkcji falowej



metody *ab initio*



Hartree-Fock



Metoda oddziaływania konfiguracji (CI)

Rachunek zaburzeń Moellera-Plesseta (MPn)

Metoda sprzężonych klasterów (CC)

Density Functional Theory DFT

metody oparte na
gęstości elektronowej

metody półempiryczne

Metody obliczeniowe oparte na funkcji falowej – Ψ

Równanie Schrödingera:

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

Komplet informacji znajdujemy poprzez
znajomość funkcji falowej

Strategia obliczeniowa w metodach kwantowochemicznych

1. Wyznaczanie (spin)orbitali molekularnych

Metoda Hartree-Focka

$E_{\text{HF}} \sim 99\%$ energii całkowitej molekuly

2. Wyznaczanie korelacji elektronowej

Oddziaływanie konfiguracji

Rachunek zburzeń

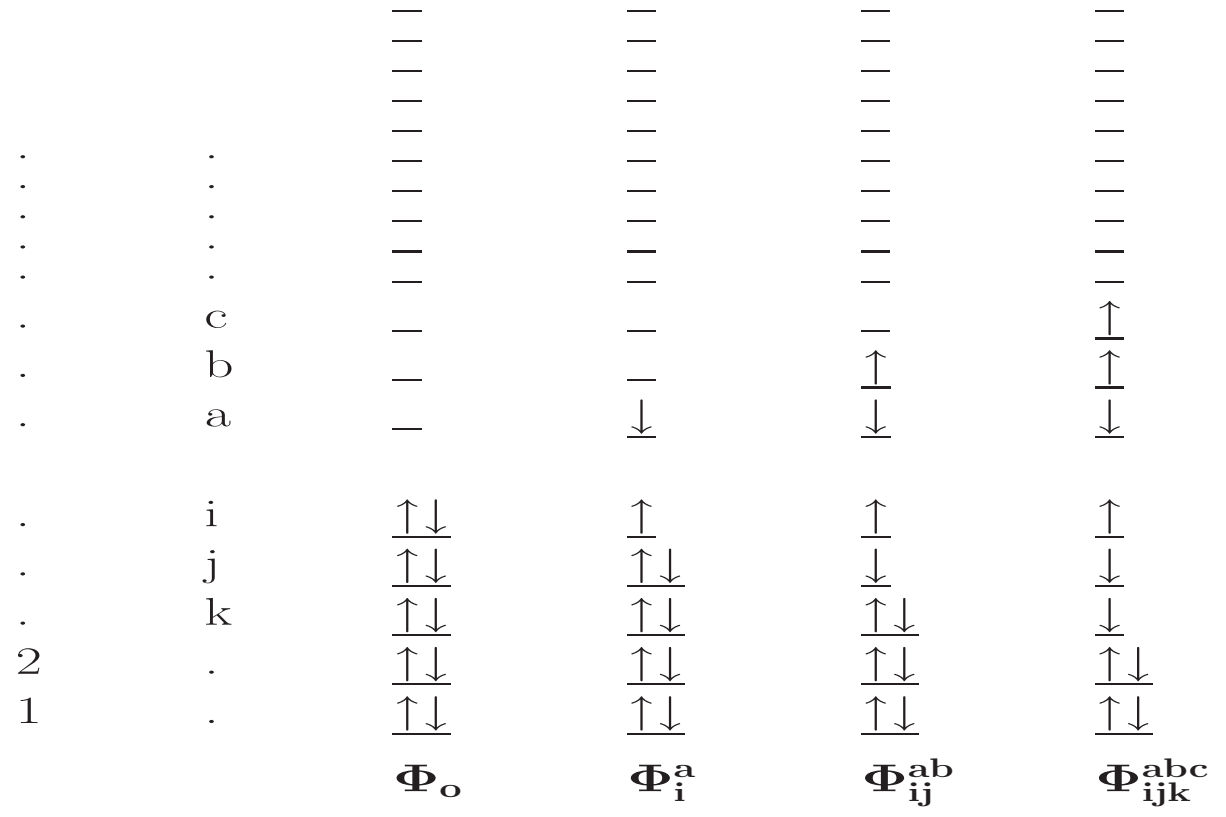
Sprzężone klastery

Energia korelacji

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

Rozwijamy funkcję falową Ψ na konfiguracje wzbudzone:

$$\begin{aligned}\Psi &= \Phi_0 + \sum_{ai} c_i^a \Phi_i^a \\ &+ \sum_{abij, a>b, i>j} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \\ &+ \sum_{abcijk, a>b>c, i>j>k} c_{ijk}^{abc} \Phi_{ijk}^{abc} \\ &+ \dots\end{aligned}$$



Współczynniki rozwinięcia znajdziemy:

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

2. stosując rozwinięcie liniowe na konfiguracje wzbudzone

$$\Psi = (1 + \hat{C})\Phi_0$$

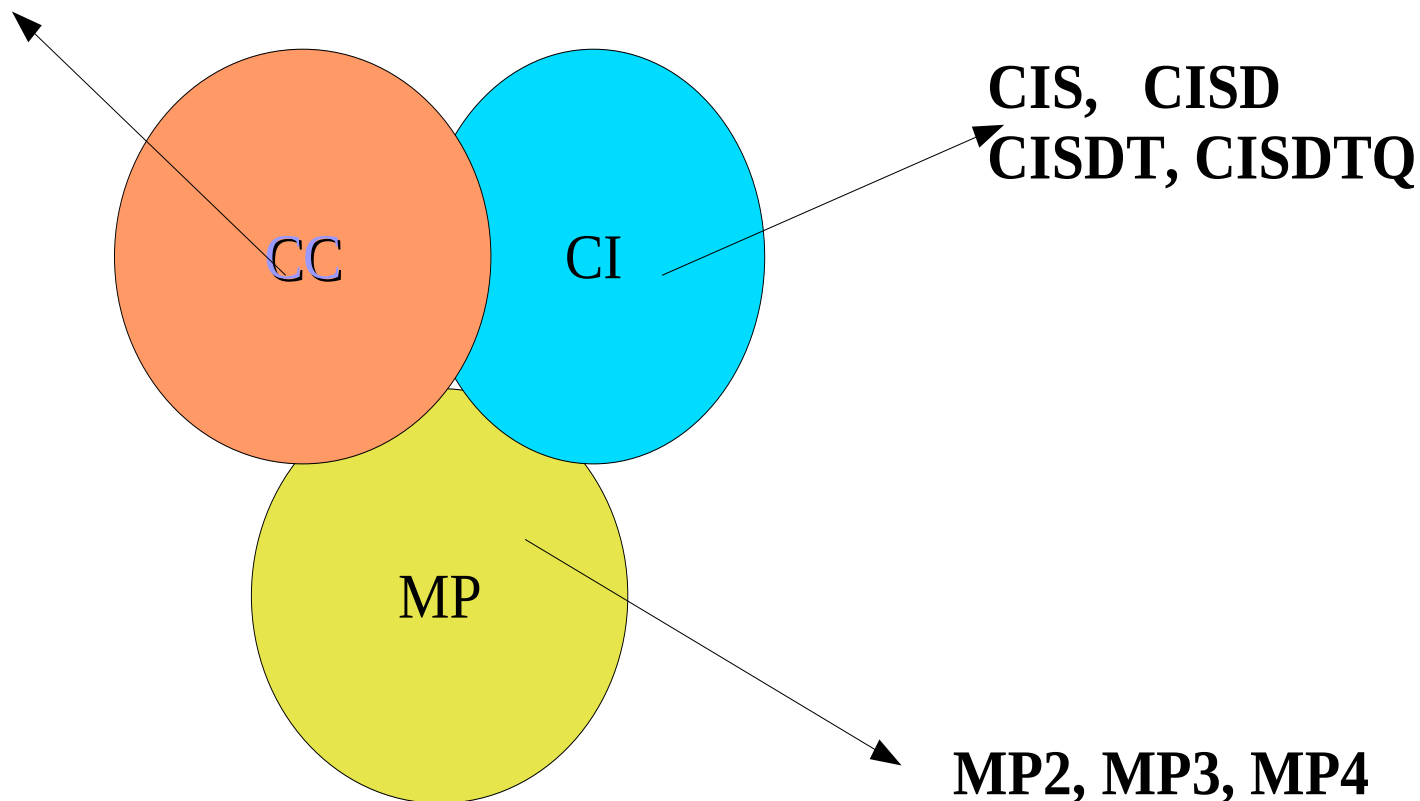
metoda oddziaływania konfiguracji (CI)

3. stosując rozwinięcie wykładnicze

$$\Psi = \exp(\hat{T})\Phi_0$$

metoda sprzężonych klasterów (CC)

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



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

Metoda sprzężonych klasterów (Coupled Cluster – CC)

Istotą metody sprzężonych klasterów jest eksponencjalna parametryzacja **funkcji falowej**:

$$\Psi = \Psi_{CC} = e^T \Phi_0$$

gdzie funkcja ϕ_0 jest pewną *funkcją referencyjną*, najczęściej będzie to funkcja wyznaczona metodą Hartree-Focka.

Operator T , generujący wzbudzenia elektronowe, zdefiniujemy jako

$$T = T_1 + T_2 + \dots + T_N$$

gdzie N jest liczbą elektronów w układzie, a T_n jest operatorem odpowiedzialnym za n -krotne wzbudzenia (np. T_1 - jednokrotne, T_2 - dwukrotne, T_3 - trzykrotne, etc.) i możemy go zapisać w formalizmie drugiej kwantyzacji następująco:

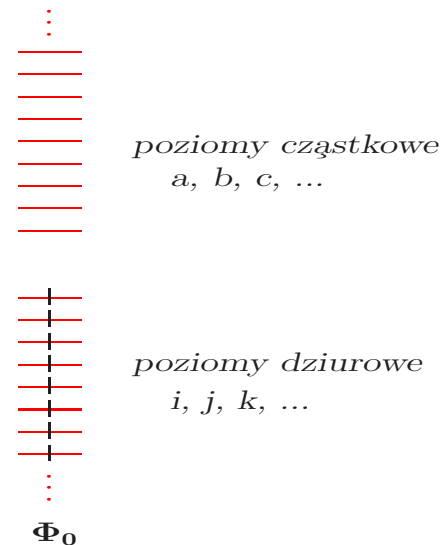
$$T_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{ij\dots ab\dots} t_{ij\dots}^{ab\dots} a^\dagger b^\dagger \dots ji$$

Pamiętajmy o konwencji indeksowej, zgodnie z którą: i, j, \dots , przebiega po poziomach zajętych (dziurowych), a, b, \dots , przebiega po poziomach niezajętych (orbitale wirtualne, poziomy cząstkowe).

Symbole $a^\dagger, b^\dagger, \dots (i, j, \dots)$ oznaczają operatory kreacji (anihilacji) elektronów na poziomach $a, b, \dots (i, j, \dots)$.

Poziomami cząstkowymi lub cząstkami będziemy nazywali poziomy jednoelektronowe niezajęte w funkcji referencyjnej Φ_0 a **poziomami dziurowymi lub dziurami** – poziomy zajęte w stanie Φ_0 .

Podział poziomów jednoelektronowych na cząstki i dziury obrazuje poniższy rysunek:



Rolę próżni Fermiego w tym ujęciu pełni funkcja Φ_0 , w której jest obsadzonych N pierwszych poziomów.

Zatem pierwsze trzy składniki operatora T będą miały postać:

$$T = \sum_{ia} t_i^a a^\dagger i + \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} a^\dagger b^\dagger ji + \frac{1}{36} \sum_{ijkabc} t_{ijk}^{abc} a^\dagger b^\dagger c^\dagger kji$$

		—	—	—	—
		—	—	—	—
		—	—	—	—
		—	—	—	—
·	·	—	—	—	—
·	·	—	—	—	—
·	·	—	—	—	—
·	·	—	—	—	—
·	c	—	—	—	↑
·	b	—	—	↑	↑
·	a	—	↓	↓	↓
·	i	↑↓	↑	↑	↑
·	j	↑↓	↑↓	↓	↓
·	k	↑↓	↑↓	↑↓	↓
2	·	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
1	·	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
		Φ_0	\hat{T}_1	\hat{T}_2	\hat{T}_3

Rezultat działania operatorów T_1 i T_2 na funkcję Φ_0 to konfiguracje jednokrotnie i dwukrotnie wzbudzone:

$$T_1\Phi_0 = \sum_{ai} t_i^a \Phi_i^a$$
$$T_2\Phi_0 = \frac{1}{4} \sum_{abij} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$$

Podobnie dla operatorów T_3 , etc.

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:

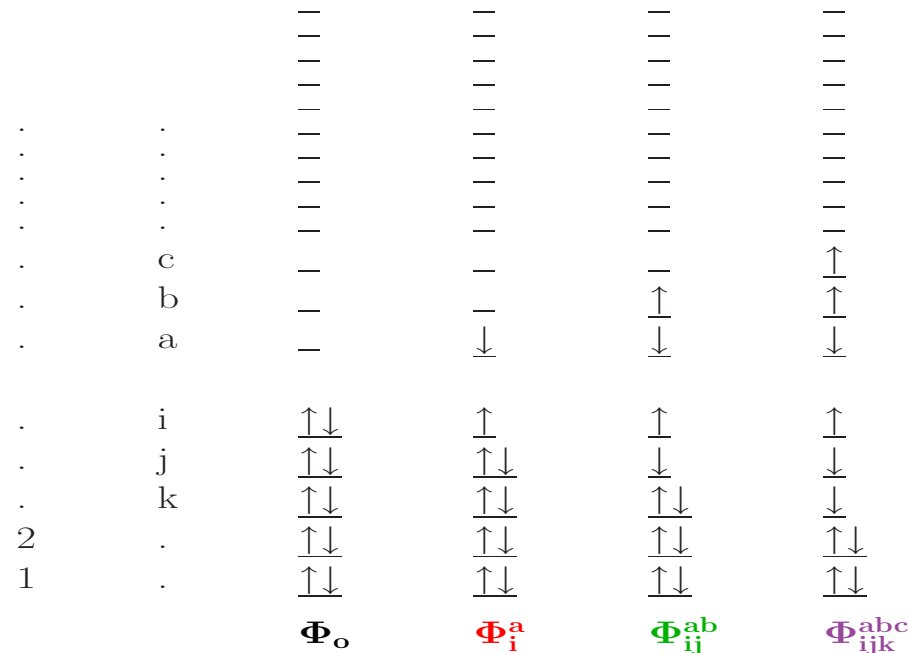
$$\Psi_o = (1 + T_1 + T_2 + \dots + \frac{1}{2}T_1^2 + T_1T_2 + \frac{1}{2}T_2^2 + \dots + \frac{1}{6}T_1^3 + \dots)\Phi_o$$

Operatory T ze sobą komutują ($[T_n, T_m] = 0$), czyli kolejność nie ma znaczenia i dlatego możemy zapisać, iż np.

$$\frac{1}{2}(T_1T_2 + T_2T_1) = T_1T_2, \text{ itd.}$$

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

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



Wprowadzamy rozwinięcie klasterowe do równania Schrödingera

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

gdzie H jest operatorem Hamiltona. Jest to pełny hamiltonian układu zapisywany zwykle jako suma części niezaburzonej (H_o) i operatora zaburzenia (V). W tym ostatnim możemy wyróżnić część jednoelektronową (F) oraz dwuelektronową (W).

Rozwiązanie równania Schrödingera

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

sprowadza się do:

- znalezienia amplitud klas-
terowych, t_i^a , t_{ij}^{ab} , t_{ijk}^{abc} , ...
 - energii 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 projekcji¹ na wektor Φ_o (tj. rzutując lewostronnie na $|\Phi_o\rangle$) otrzymujemy **wyrażenie na energię**:

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

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

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

¹ rzutowanie, np. równania na wskazaną funkcję, czyli lewostronne przemnożenie obu stron równania przez tę funkcję i całkowanie po wszystkich zmiennych

Centralna wielkość w teorii CC Hamiltonian transformowany przez podobieństwo: \bar{H}

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

Drugi wyraz w ramce można zgodnie z twierdzeniem Campbella–Bakera–Hausdorffa zapisać poprzez sumę komutatorów:

$$\begin{aligned} e^{-T} H e^T &= H + [H, T] + [[H, T], T] + [[[H, T], T], T] \\ &\quad + [[[[H, T], T], T], T] \end{aligned}$$

Rozwinięcie dowolnego operatora na szereg komutatorowy prowadzi do tzw. wyrazów związanych, po angielsku *connected*, stąd bierze się indeks c w ostatnim wyrazie wyrażenia w ramce.

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**:

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

Ponieważ operator klasterowy T pojawia się w wykładniku, czyli w funkcji, e^T , tak więc oprócz sumarycznych wzbudzeń pojedynczych T_1 , podwójnych T_2 , potrójnych T_3 , itd. rozróżnia się jeszcze np. podwójny klaster wzbudzeń pojedynczych T_1T_1 lub potrójny klaster wzbudzeń pojedynczych $T_1T_1T_1$ czy też iloczyn wzbudzeń dwukrotnych i jednokrotnych T_2T_1 , itd.

Wzbudzenia **spójne** i niespójne

$$C_1 = T_1$$

$$C_2 = T_2 + T_1^2/2!$$

$$C_3 = T_3 + T_1T_2 + T_1^3/3!$$

$$C_4 = T_4 + T_2^2/2! + T_1T_3 + T_2T_1^2/2! + T_1^4/4!$$

...

• 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

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_4 + \mathbf{T}_5$$

⋮

Przy wyprowadzaniu konkretnych równań należy pamiętać o zasadzie związanej z określaniem jakie iloczyny operatorów dają wkład do danego równania. Otóż suma wzbudzeń nie może przekroczyć typu równania o więcej niż dwa, czyli np. w równaniu na T_1 nie może uczestniczyć wkład $T_2^2/2$.

Ponadto w operatorze W mamy tylko co najwyżej cztery operatory (zatem co najwyżej cztery anihilatory) oznacza to, że można przeprowadzić maksymalnie cztery kontrakcje pomiędzy W i T .

Konstrukcja wkładu (diagramu) do równania polega na łączeniu linii związanych z wierzchołkiem V z liniami połączonymi z wierzchołkiem (wierzchołkami) T (każde połączenie odpowiada jednej kontrakcji).

Konstruowanie równań na amplitudy klasterowe:

Identyfikacja składników rozwinięcia e^T dających wkład w ramach rozważanego modelu do danego równania na amplitudy klasterowe:

- **tylko wyrazy w potęgze nie wyższej niż 4**
np. wyrazy: T_1^5 , $T_1^2 T_2^3$, nie mogą wystąpić w żadnym równaniu
- w równaniu dla operatora T_n sumaryczne wzbudzenie generowane przez składnik rozwinięcia e^T :
 1. **nie może być wyższe niż $n + 2$**
np. w równaniu na T_2 nie mogą się pojawić wyrazy $T_2 T_3$, T_5 ,

2. **nie może być niższe niż:**

- **n-1** – dla wyrazów liniowych

np. w równaniu na T_3 nie może pojawić się wyraz T_1 ,

- **n** – dla wyrazów kwadratowych

np. w równaniu na T_4 nie może pojawić się wyraz T_1T_2 ,

- **n+1** – dla wyrazów sześciennych

np. w równaniu na T_4 nie może pojawić się wyraz $T_1^2T_2$,

- **n+2** – dla wyrazów w czwartej potędze

np. w równaniu na T_3 w czwartej potędze występują tylko wyraz: $T_1^3T_2$,

Model CCD

($T = T_2$)

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | (\mathbf{H}(1 + T_2 + T_2^2/2))_c | \Phi_0 \rangle = 0$$

Pamiętając, iż operator e^T rozwijamy w szereg:

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

Model CCSD

$$(T = T_1 + T_2)$$

$$\langle \Phi_i^a | (\mathbf{H}(1 + T_1 + T_2 + T_1^2/2 + T_1 T_2 + T_1^3/6))_c | \Phi_0 \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | (\mathbf{H}(1 + T_1 + T_2 + T_1^2/2 + T_1 T_2 + T_2^2/2 + T_1^3/6 + T_1^2 T_2/2 + T_1^4/24))_c | \Phi_0 \rangle = 0$$

Model CCSDT

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

$$\langle \Phi_i^a | (\mathbf{H}(1 + T_1 + T_2 + T_3 + T_1^2/2 + T_1 T_2 + T_1^3/6))_c | \Phi_0 \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | (\mathbf{H}(1 + T_1 + T_2 + T_3 + T_1^2/2 + T_1 T_2 + T_1 T_3 + T_2^2/2 + T_1^3/6 + T_1^2 T_2/2 + T_1^4/24))_c | \Phi_0 \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ijk}^{abc} | (\mathbf{H}(T_2 + T_3 + T_1 T_2 + T_1 T_3 + T_2^2/2 + T_2 T_3 + T_1^2 T_2/2 + T_1^2 T_3/2 + T_1 T_2^2/2 + T_1^3 T_2/6))_c | \Phi_0 \rangle = 0$$

Model CCSDTQ

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

$$\langle \Phi_i^a | (H_N(1 + T_1 + T_2 + T_3 + T_1^2/2 + T_1T_2 + T_1^3/6))_c | \Phi_0 \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | (H_N(1 + T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + T_1^2/2 + T_1T_2 + T_1T_3 + T_2^2/2 + T_1^3/6 + T_1^2T_2/2 + T_1^4/24))_c | \Phi_0 \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ijk}^{abc} | (H_N(T_2 + T_3 + T_4 + T_1T_2 + T_1T_3 + T_1T_4 + T_2^2/2 + T_2T_3 + T_1^2T_2/2 + T_1^2T_3/2 + T_1T_2^2/2 + T_1^3T_2/6))_c | \Phi_0 \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ijkl}^{abcd} | (H_N(T_3 + T_4 + T_1T_3 + T_1T_4 + T_2^2/2 + T_2T_3 + T_2T_4 + T_3^2/2 + T_1^2T_3/2 + T_1^2T_4/2 + T_1T_2^2/2 + T_1T_2T_3 + T_2^3/6 + T_1^3T_3/6 + T_1^2T_2^2/4))_c | \Phi_0 \rangle = 0$$

METODA SPRZĘŻONYCH KLASTERÓW

$$\Psi = \exp(\mathbf{T})|\Phi_0\rangle$$

- ekstensywność wymiarowa

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:

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

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

Całkowite wartości energii (a.u.) dla Ne

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

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

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

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

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

$$E_{CCSD}(Ne) + E_{CCSD}(Ne) = -128.708488 + (-128.708488) = -257.416976$$

$$E_{CISD}(Ne) + E_{CISD}(Ne) = -128.703407 + (-128.703407) = -257.406814$$

Metoda mieszania konfiguracji w ujęciu operatorów kreacji-anihilacji

Bezpośrednia metoda mieszania konfiguracji (Direct CI)

Jest to alternatywne ujęcie do schematu wyznacznikowego, pozwalające zapisywać stosowne równania bezpośrednio poprzez całki.

Postać funkcji falowej przedstawia się następująco:

$$\Psi_o = (1 + \hat{C})\Phi_o$$

gdzie C jest operatorem odpowiedzialnym na wzbudzenia elektronowe:

$$\hat{C} = \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \dots + \hat{C}_N$$

Operatory C_n opisują sumaryczne wzbudzenia pojedyncze (C_1), podwójne (C_2), potrójne (C_3), itd.

$$\hat{C}_n = (n!)^{-2} \sum_{ab\dots} \sum_{ij\dots} c_{ij\dots}^{ab\dots} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \dots \hat{j} \hat{i}$$

Model CISD

(Singles and Doubles)

$$\hat{C} = \hat{C}_1 + \hat{C}_2$$

$$\hat{C}_1 = \sum_{ai} c_i^a \hat{a}^\dagger \hat{i}$$

$$\hat{C}_2 = \frac{1}{4} \sum_{abij} c_{ij}^{ab} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{i}$$

Rezultat działania operatorów \hat{C}_1 i \hat{C}_2 na funkcję Φ_0 to konfiguracje jednokrotnie i dwukrotnie wzbudzone:

$$\hat{C}_1 \Phi_0 = \sum_{ai} c_i^a \Phi_i^a$$

$$\hat{C}_2 \Phi_0 = \frac{1}{4} \sum_{abij} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$$

Model CID

(Doubles)

$$\hat{C} = \hat{C}_2$$

$$\hat{C}_2 = \frac{1}{4} \sum_{abij} c_{ij}^{ab} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{i}$$

Rezultat działania operatora \hat{C}_2 na funkcję Φ_0 to konfiguracje dwukrotnie wzbudzone:

$$\hat{C}_2 \Phi_0 = \frac{1}{4} \sum_{abij} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$$

Wyrażenie na energię

$$\hat{H}\Psi_0 = E_0\Psi_0$$
$$\hat{H}(1 + \hat{C}_2)\Phi_0 = E_0^{\text{CID}}(1 + \hat{C}_2)\Phi_0$$

Dokonujemy projekcji (rzutowania) powyższego równania na wektor Φ_0 :

$$\langle \Phi_0 | \hat{H}(1 + \hat{C}_2) | \Phi_0 \rangle = E_0^{\text{CID}} \langle \Phi_0 | (1 + \hat{C}_2) | \Phi_0 \rangle$$
$$\langle \Phi_0 | \hat{H}(1 + \hat{C}_2) | \Phi_0 \rangle = E_0^{\text{CID}}$$

$$E_0^{\text{CID}} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H}\hat{C}_2 | \Phi_0 \rangle$$

$$\Delta E = E_0^{\text{CID}} - \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$$

Równania na amplitudy

$$\hat{H}(1 + \hat{C}_2)\Phi_o = E_o^{\text{CID}}(1 + \hat{C}_2)\Phi_o$$

Dokonujemy projekcji (rzutowania) powyższego równania na konfiguracje wzbudzone względem $|\Phi_o\rangle$

Równanie na amplitudy c2

$$\langle \Phi_{ij}^{\text{ab}} | \hat{H}(1 + \hat{C}_2) | \Phi_o \rangle = E_o^{\text{CID}} c_{ij}^{\text{ab}}$$

Ogólnie:

$$\mathbf{E} = \langle \Phi_o | \hat{\mathbf{H}}(1 + \hat{\mathbf{C}}) | \Phi_o \rangle$$

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | (\hat{\mathbf{H}} - \mathbf{E})(1 + \hat{\mathbf{C}}) | \Phi_o \rangle = \mathbf{0}$$

Metoda CI vs. CC

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: $T_1^4/4, T_1^2T_2/2, T_2^2/2$

Wzbudzenia **spójne** i niespójne

$$C_1 = \mathbf{T}_1$$

$$C_2 = \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_1^2/2!$$

$$C_3 = \mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_1\mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_1^3/3!$$

$$C_4 = \mathbf{T}_4 + \mathbf{T}_2^2/2! + \mathbf{T}_1\mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_2\mathbf{T}_1^2/2! + \mathbf{T}_1^4/4!$$

...

```
subroutine cid(no,nu,ti,c2,o2,vhh,vpp,vhpr,vhpl,eh,ep)
implicit double precision (a-h,o-z)
integer a,b,e,f
common/enci/enrgnew
dimension vhh(no,no,no,no),ti(1),eh(no),ep(nu),c2(no,nu,nu,
*no),o2(no,nu,nu,no),vpp(nu,nu,nu,nu),vhpr(no,nu,nu,no),
*vhpl(no,nu,nu,no),ve(nu,nu,nu,no)
data zero/0.0d+0/,two/2.0d+0/,half/0.5d+0/,tresh/0.1d-13/
call rdov4(1,nu,no,ti,vhh)
call rdov4(0,no,nu,ti,vpp)
call ro2hpp(1,no,nu,ti,vhpr)
call ro2hpp(2,no,nu,ti,vhpl)
call ro2hpp(1,no,nu,ti,o2)
call adden(no,nu,o2,eh,ep)
call energymm(no,nu,ti,o2,c2,enrgold)
iter=0
```

```

1000 continue !CI LOOP
iter=iter+1
do 110 i=1,no
do 110 j=1,no
do 110 a=1,nu
do 110 b=1,nu
x1=zero;x2=zero;x3=zero
do 120 e=1,nu
do 120 f=1,nu
x1=x1+o2(i,e,f,j)*vpp(a,e,b,f)*half !1a
120 continue
do 140 m=1,no
do 140 n=1,no
x2=x2+o2(m,a,b,n)*vhh(i,j,m,n)*half !2a
140 continue
do 160 e=1,nu
do 161 m=1,no
x3=x3
* -o2(i,e,b,m)*vhpl(m,e,a,j) !3a
* -o2(i,a,e,m)*vhpl(m,e,b,j) !4a
* +o2(i,a,e,m)*vhpr(m,e,b,j)*two !5a
* -o2(i,e,a,m)*vhpr(m,e,b,j) !6a
161 continue
160 continue
c2(i,a,b,j)=x1+x2+x3
110 continue

```

```
call symetr(c2,no,nu)
call ro2hpp(1,no,nu,ti,o2) !wczytywanie calki
call vectadd(c2,o2,no2u2) !dodawanie calki (wyrazu wolnego) do amp.c2
call adddenci2(no,nu,c2,eh,ep)
call energymm(no,nu,ti,c2,o2,enrgnew) !wyznaczamy energie
write(6,99)iter,enrgnew
diff=enrgnew-enrgold
if(dabs(diff).gt.tresh)then
call veccop(no2u2,o2,c2) !podst. new amp. w miejsce old tj. o2
enrgold=enrgnew
goto 1000
endif
```

iteracja: 1 poprawka kor. CI -0.140869075966
iteracja: 2 poprawka kor. CI -0.138224098537
iteracja: 3 poprawka kor. CI -0.139043820687
iteracja: 4 poprawka kor. CI -0.139199180483
iteracja: 5 poprawka kor. CI -0.139281198607
iteracja: 6 poprawka kor. CI -0.139314370377
iteracja: 7 poprawka kor. CI -0.139328897467
iteracja: 8 poprawka kor. CI -0.139335264275
iteracja: 9 poprawka kor. CI -0.139338097414
iteracja: 10 poprawka kor. CI -0.139339369733
iteracja: 11 poprawka kor. CI -0.139339945897
iteracja: 12 poprawka kor. CI -0.139340208606
iteracja: 13 poprawka kor. CI -0.139340329101
iteracja: 14 poprawka kor. CI -0.139340384651
iteracja: 15 poprawka kor. CI -0.139340410376
iteracja: 16 poprawka kor. CI -0.139340422336
iteracja: 17 poprawka kor. CI -0.139340427917
iteracja: 18 poprawka kor. CI -0.139340430530
iteracja: 19 poprawka kor. CI -0.139340431757
iteracja: 20 poprawka kor. CI -0.139340432334

iteracja: 21 poprawka kor. CI -0.139340432607
iteracja: 22 poprawka kor. CI -0.139340432736
iteracja: 23 poprawka kor. CI -0.139340432797
iteracja: 24 poprawka kor. CI -0.139340432826
iteracja: 25 poprawka kor. CI -0.139340432840
iteracja: 26 poprawka kor. CI -0.139340432846
iteracja: 27 poprawka kor. CI -0.139340432849
iteracja: 28 poprawka kor. CI -0.139340432851
iteracja: 29 poprawka kor. CI -0.139340432852

PLIK INPUTOWY

OBLICZENIA CCSD DLA H2O

O

H 1 R

H 1 R 2 A

R=0.957

A=104.5

*ACES2(CALCLEVEL=CCSD,BASIS=DZ)

Obliczenia CCSD dla H₂O
(baza DZ, $R_{OH}=0.957$ Å, $\alpha=104.5^\circ$)

Zbieżność cyklu iteracyjnego SCF

Iteration	Total Energy	Larger Error in FDS-SDT
0	-70.5284269806	0.1647086097D+01
1	-72.2996119667	0.1518810876D+01
2	-74.4568566866	0.1016843460D+01
3	-75.2582552873	0.8622797914D+00
4	-75.7233599919	0.4940828300D+00
5	-75.8927377438	0.3467657320D+00
6	-75.9657473944	0.1940230245D+00
7	-75.9924480487	0.1287788223D+00
8	-76.0029709387	0.7381446783D-01
9	-76.0092861364	0.2101906009D-03
10	-76.0092861755	0.3956256045D-04
11	-76.0092861765	0.5127086355D-05
12	-76.0092861765	0.2191203148D-06
13	-76.0092861765	0.2153005485D-07

VSCF: SCF has converged.

E(SCF) = -76.0092861765

**Wydruk orbitali molekularnych (zajętych i wirtualnych)
w ramach pakietu ACES2**

ORBITAL EIGENVALUES (ALPHA) (1H = 27.2113957 eV)

	MO	E(hartree)	E(eV)	FULLSYM	COMPSYM
1	1	-20.5591800378	-559.4439832750	A1	A (1)
2	2	-1.3620203399	-37.0624744214	A1	A (1)
3	3	-0.7174054854	-19.5216045407	B1	A (1)
4	4	-0.5669372340	-15.4271534107	A1	A (1)
5	5	-0.5063395620	-13.7782061801	B2	A (1)
6	6	0.2186108936	5.9487075304	A1	A (1)
7	7	0.3109779931	8.4621452252	B1	A (1)
8	8	0.8655729785	23.5534488249	B2	A (1)
9	9	0.8915334058	24.2598682859	A1	A (1)
10	10	0.9144476198	24.8833960301	B1	A (1)
11	11	1.2249373668	33.3322553950	A1	A (1)
12	12	1.2351913589	33.6112808329	B1	A (1)
13	13	1.6746647426	45.5699649754	A1	A (1)
14	14	43.3353321310	1179.2148704084	A1	A (1)

Orbitale zajęte: 1–5 (5) (całkowita liczba elektronów = 10)

Orbitale wirtualne: 6–14 (9)

Liczba funkcji bazowych: 14.

Summary of iterative solution of CC equations

Iteration	Correlation Energy	Total Energy	
0	-0.137828176699	-76.147114352348	DIIS
1	-0.140152905072	-76.149439080721	DIIS
2	-0.143248942655	-76.152535118304	DIIS
3	-0.144226726399	-76.153512902048	DIIS
4	-0.144621648810	-76.153907824460	DIIS
5	-0.144648958245	-76.153935133894	DIIS
6	-0.144653288665	-76.153939464314	DIIS
7	-0.144652703016	-76.153938878665	DIIS
8	-0.144652731493	-76.153938907142	DIIS
9	-0.144652695803	-76.153938871452	DIIS
10	-0.144652680259	-76.153938855909	DIIS

A miracle has come to pass. The CC iterations have converged. The total energy is **-76.153938855909 a.u.**

$$\mathbf{E(\text{CCSD})} = \mathbf{E(\text{SCF})} + \mathbf{E_{corr.}(\text{CCSD})} = \\ \mathbf{-76.0092862} + \mathbf{(-0.1446527)} = \mathbf{-76.1539389 \text{ a.u.}}$$

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

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

Poprawki korelacyjne (mH) dla różnych wariantów metody
CC w stosunku do wartości FCI dla molekuł
 N_2 (R=2.068 au) i C_2 (R=2.348 au)
(baza cc-pVDZ dla N_2 ; dla C_2 baza cc-pVDZ poszerzona
o funkcje dyfuzyjne *s* i *p* z wykładnikami 0.0469 oraz
0.04041, odpowiednio; zamrożone orbitale rdzenia).

Molekuła	CCSD	CCSDT	CCSDTQ	CCSDTQP
N_2	13.465	1.626	0.192	0.016
C_2	29.597	3.273	0.622	0.103

**Poprawki korelacyjne (mH) dla różnych
wariantów metody CC w stosunku do wartości
FCI.**

		CCSD	CCSDT	CCSDTQ	CCSDTQP
HF(DZP)	R_e	3.006	0.266	0.018	0.000
	$1.5R_e$	5.099	0.646	0.041	0.000
	$2.0R_e$	10.181	1.125	0.062	0.001
H ₂ O(DZP)	R_e	4.122	0.531	0.023	0.002
	$1.5R_e$	10.158	1.784	0.139	0.025
	$2.0R_e$	21.404	-2.472	-0.015	0.026
SiH ₂ (DZP)	R_e	2.843	0.100	0.002	0.001
	$1.5R_e$	6.685	0.058	-0.015	0.001
	$2.0R_e$	14.869	-3.689	-0.346	0.001
CH ₂ (DZP)	R_e	3.544	0.206	0.007	0.000
	$1.5R_e$	6.961	0.310	0.026	0.000
	$2.0R_e^{b)}$	14.648	-1.900	-0.050	0.000

Wkłady do energii korelacji (mH) pochodzące od poszczególnych operatorów klasterowych.

		$\Delta E(\text{CCSD})$	$\Delta E(\text{T}_3)$	$\Delta E(\text{T}_4)$	$\Delta E(\text{T}_5)$
HF(DZP)	R_e	-200.876	-2.740	-0.248	-0.018
	$1.5R_e$	-222.066	-4.453	-0.605	-0.041
	$2.0R_e$	-253.355	-9.056	-1.063	-0.061
H ₂ O(DZP)	R_e	-211.960	-3.591	-0.508	-0.021
	$1.5R_e$	-260.753	-8.374	-1.645	-0.114
	$2.0R_e$	-348.579	-23.876	2.457	0.041
SiH ₂ (DZP)	R_e	-114.008	-2.743	-0.098	-0.001
	$1.5R_e$	-137.469	-6.627	-0.073	0.016
	$2.0R_e$	-210.241	-18.558	3.343	0.347
CH ₂ (DZP)	R_e	-137.342	-3.338	-0.119	-0.007
	$1.5R_e$	-172.173	-6.651	-0.284	-0.026
	$2.0R_e$	-242.752	-16.548	1.850	0.050

Energie korelacji (mH) dla wybranych molekuł z potrójnym wiązaniem obliczone w bazie DZP.

CAŁKOWITA KORELACJA

CC	SD	SD(T)	SDT	SDT(Q _f)	SDTQ	SDTQ(P _f)
N ₂	-312.185	-323.813	-323.924	-325.806	-325.796	-326.012
NO ⁺	-335.926	-348.700	-349.043	-350.830	-351.021	-351.296
CN ⁻	-284.276	-295.918	-296.202	-297.217	-297.476	-297.638
HCN ^{c)}	-297.527	-310.053	-310.223	-311.383	-311.532	-311.673
C ₂ H ₂ ^{c)}	-276.530	-288.211	-288.593	-289.334	-289.584	-289.707

EFEKTY NETTO

	ΔE(CCSD)	ΔE(T ₃)	ΔE(T ₃)	ΔE(T ₄)	ΔE(T ₄)	ΔE(T ₅)
N ₂	-312.185	-11.628	-11.739	-1.882	-1.872	-0.216
NO ⁺	-335.926	-12.774	-13.117	-1.787	-1.978	-0.275
CN ⁻	-284.276	-11.642	-11.926	-1.015	-1.274	-0.158
HCN	-297.527	-12.526	-12.696	-1.160	-1.309	-0.141
C ₂ H ₂	-276.530	-11.688	-12.063	-0.741	-0.991	-0.123

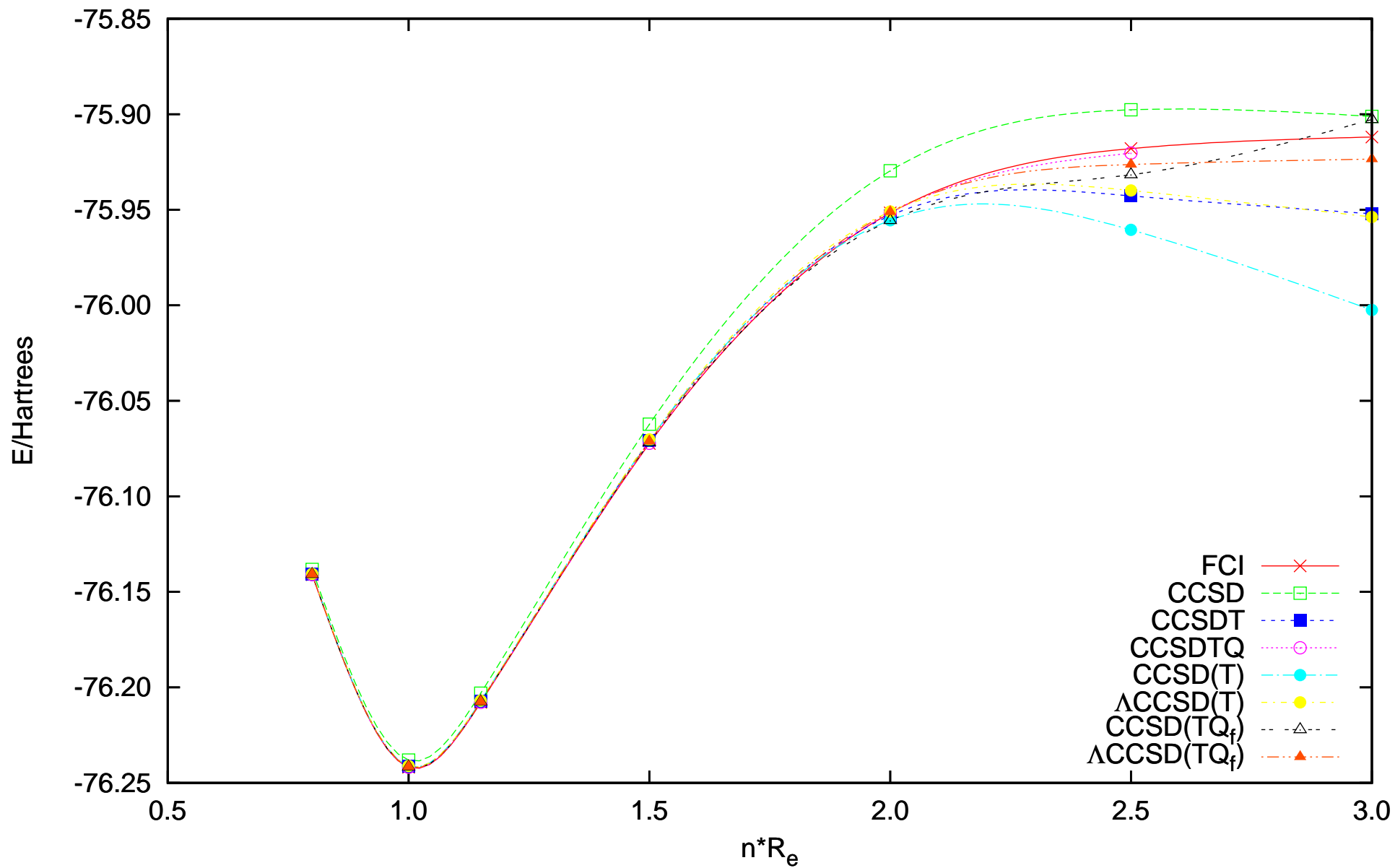
Równowagowe długości wiązań (Å) dla N₂, CN⁻, NO⁺ w bazach cc-pVDZ i DZP obliczone za pomocą różnych wariantów metody CC .

CC	SD	SD(T)	SDT	SDT(Q _f)	SDTQ	SDTQ(P _f)	Eksp.
cc-pVDZ							
N ₂	1.11282	1.11892	1.11848	1.11998	1.11984	1.12011	1.0977
CN ⁻	1.19302	1.19962	1.19940	1.20010	1.20036	1.20056	1.177
NO ⁺	1.07174	1.07910	1.07886	1.07989	1.08014	1.08047	1.064
DZP							
N ₂	1.11704	1.12275	1.12241	1.12430	1.12399	1.12431	1.0977
CN ⁻	1.19857	1.20484	1.20473	1.20566	1.20581	1.20605	1.177
NO ⁺	1.07736	1.08435	1.08431	1.08565	1.08576	1.08614	1.064
EFEKTY NETTO							
	$\Delta R_e(\text{CCSD})$	$\Delta R_e(T_3)$	$\Delta R_e(T_3)$	$\Delta R_e(T_4)$	$\Delta R_e(T_4)$	$\Delta R_e(T_5)$	
cc-pVDZ							
N ₂	0.03552	0.00610	0.00566	0.00150	0.00136	0.00027	
CN ⁻	0.03130	0.00660	0.00638	0.00070	0.00096	0.00020	
NO ⁺	0.03815	0.00736	0.00712	0.00103	0.00128	0.00033	
DZP							
N ₂	0.03752	0.00571	0.00537	0.00189	0.00158	0.00032	
CN ⁻	0.03217	0.00627	0.00616	0.00093	0.00108	0.00024	
NO ⁺	0.04004	0.00699	0.00695	0.00134	0.00145	0.00038	

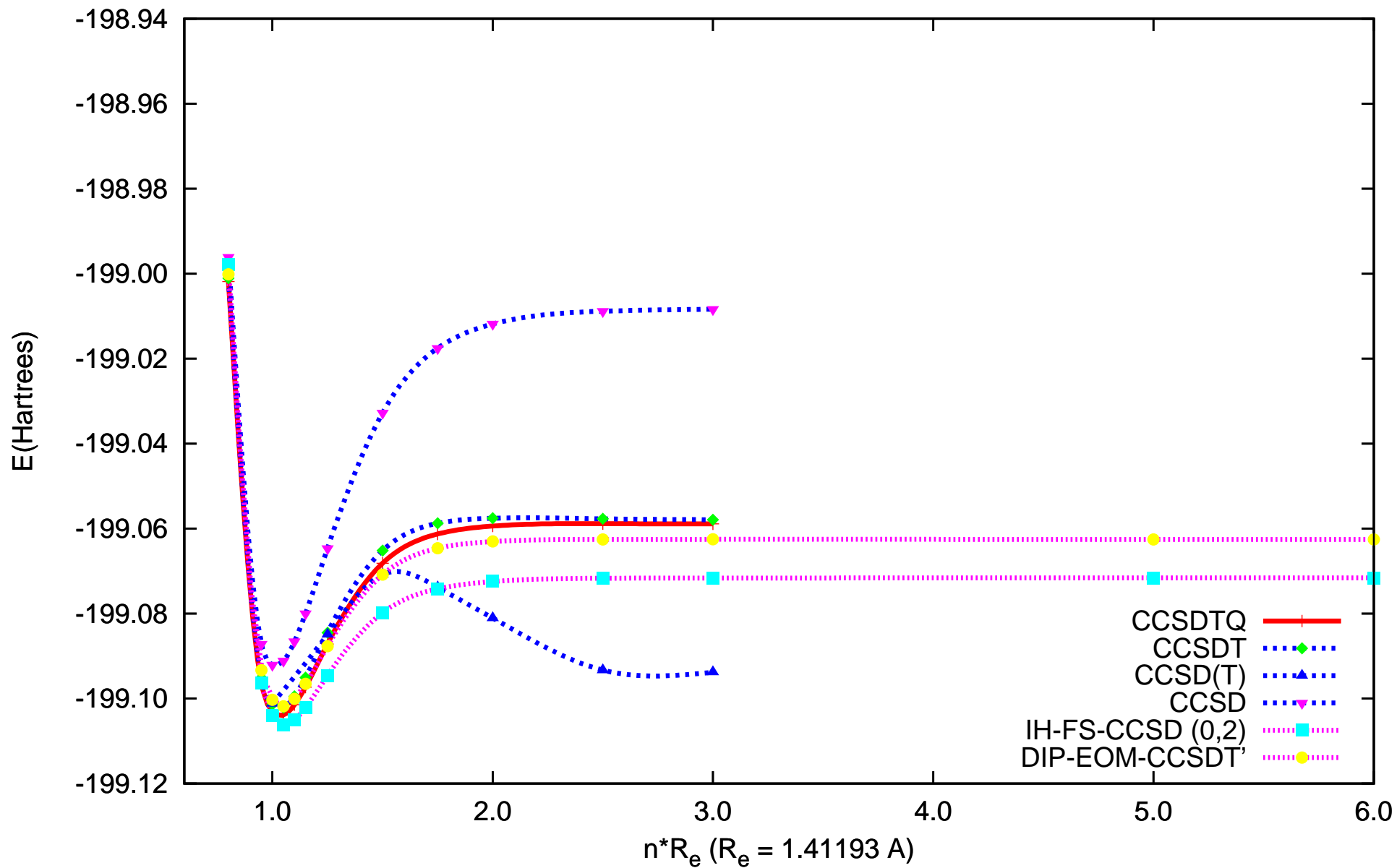
Częstości harmoniczne [cm^{-1}] dla N_2 , CN^- , NO^+ w bazach cc-pVDZ i DZP obliczone za pomocą różnych wariantów metody CC.

CC	SD	SD(T)	SDT	SDT(Q_f)	SDTQ	SDTQ(P_f)	Eksp.
cc-pVDZ							
N_2	2408.8	2339.1	2346.7	2324.7	2328.1	2323.8	2358.6
CN^-	2109.0	2049.0	2052.5	2045.0	2042.5	2039.7	2035
NO^+	2469.8	2372.6	2374.0	2361.1	2360.1	2353.9	2376.7
DZP							
N_2	2372.1	2308.9	2314.7	2288.8	2294.7	2289.9	2358.6
CN^-	2073.4	2018.2	2020.3	2011.5	2010.0	2007.3	2035
NO^+	2447.3	2356.6	2358.1	2342.1	2339.5	2332.4	2376.7
EFEKTY NETTO							
	$\Delta\omega$ (CCSD)	$\Delta\omega(T_3)$	$\Delta\omega(T_3)$	$\Delta\omega(T_4)$	$\Delta\omega(T_4)$	$\Delta\omega(T_5)$	
cc-pVDZ							
N_2	-349.6	-69.7	-62.1	-22.0	-18.6	-4.3	
CN^-	-243.6	-60.0	-56.5	-7.5	-10.0	-2.8	
NO^+	-407.5	-97.2	-95.8	-12.9	-13.9	-6.2	
DZP							
N_2	-354.6	-63.2	-57.4	-25.9	-20.0	-4.8	
CN^-	-238.0	-55.2	-53.1	-8.8	-10.3	-2.7	
NO^+	-417.4	-90.7	-89.2	-16.0	-18.6	-7.1	

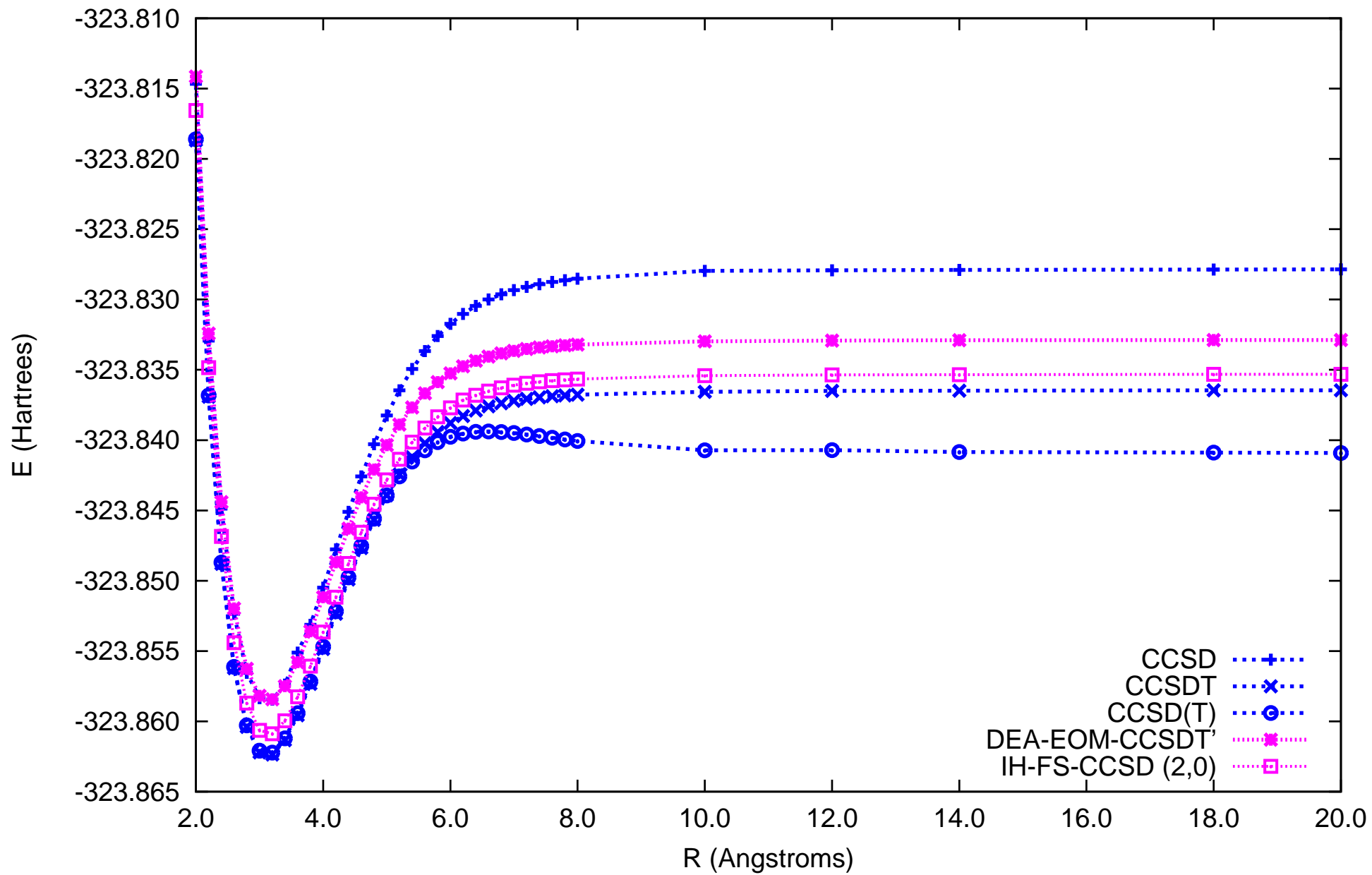
H₂O molecule
(cc-pVDZ basis set; all electrons were correlated)



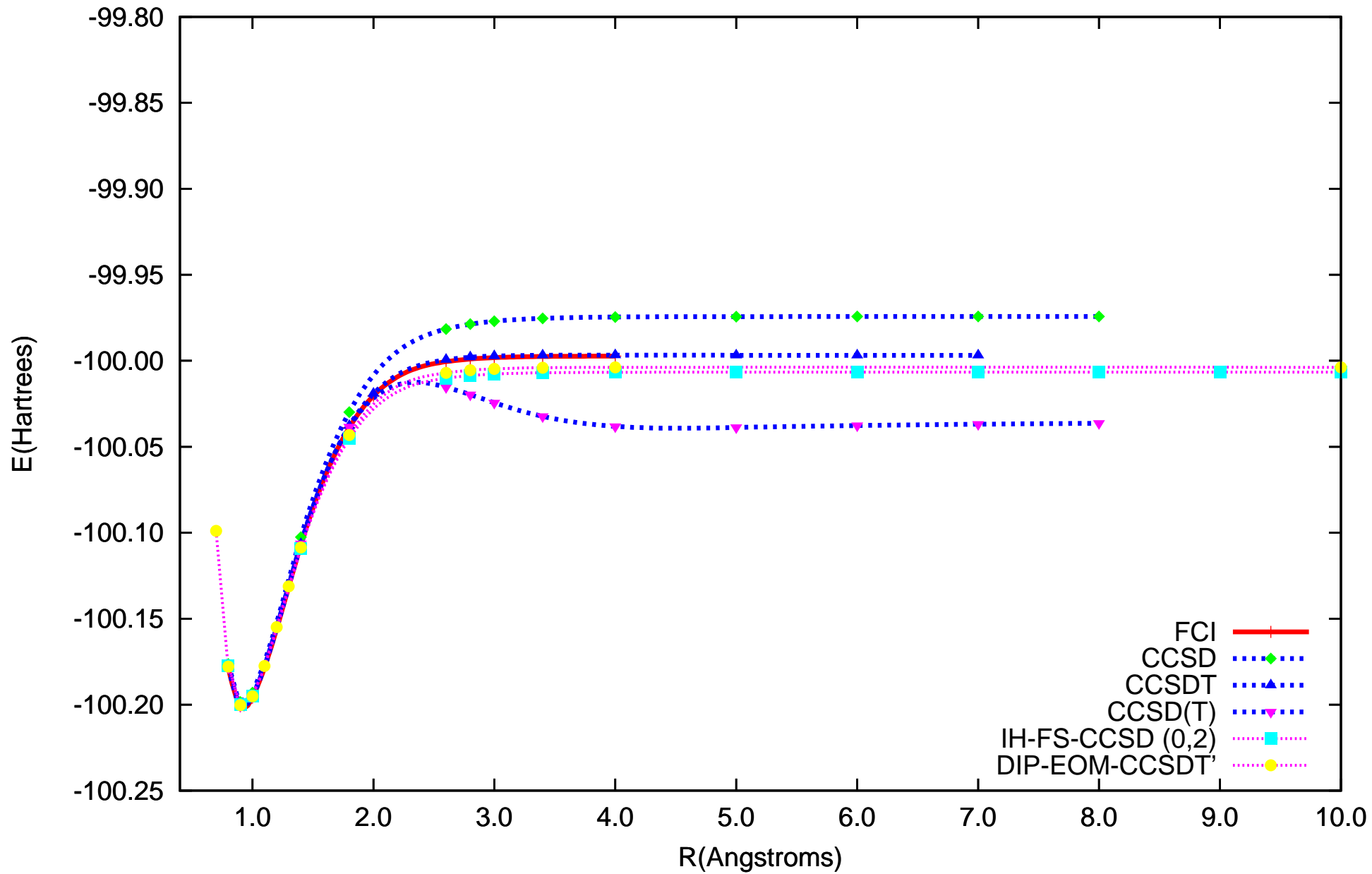
F₂ molecule
(cc-pVDZ basis set; all electrons were correlated)



Na₂
(POL1 basis set; valence electrons were correlated)



HF molecule
(6-31G** basis set; core electrons were frozen)



Częstości harmoniczne (cm^{-1}) dla cząsteczki ozonu uzyskane różnymi metodami opartymi na funkcji falowej oraz gęstości elektronowej (baza funkcyjna cc-pVTZ).

Metoda	ω_1	ω_2	ω_3
HF	1537	1418	867
MP2	1166	2241	743
MP4	1106	1592	695
CCSD	1278	1267	762
CCSD(T)	1154	1067	717
CISD	1407	1535	816
BLYP	1130	980	683
B3LYP	1252	1194	746
BPW91	1288	1244	762
Eksp.	1135	1089	716

Optymalna geometria dla cząsteczki wody uzyskana różnymi metodami opartymi na funkcji falowej oraz gęstości elektronowej (baza cc-pVQZ).

Metoda	R_{opt} (Å)	\angle (°)
HF	0.9396	106.22
MP2	0.9577	104.02
CCSD(T)	0.9579	104.12
BLYP	0.9703	104.21
B3LYP	0.9602	104.89
BPW91	0.9677	103.97
Eksp.	0.9578	104.48 ^{a)}

Częstości harmoniczne (cm^{-1}) dla cząsteczki wody uzyskane różnymi metodami opartymi na funkcji falowej oraz gęstości elektronowej (baza funkcyjna cc-pVQZ).

Metoda	ω_1	ω_2	ω_3
HF	4229	4130	1751
MP2	3978	3855	1643
CCSD(T)	3952	3845	1659
BLYP	3762	3663	1605
B3LYP	3906	3806	1635
BPW91	3812	3709	1607
Eksp.	3943	3832	1649

Przykładowe pytania z metody sprzężonych klasterów

1. Porównanie metody sprzężonych klasterów i metody mieszania konfiguracji.
2. Zapis funkcji falowej poprzez operatory wzbudzeń w metodzie CC.
3. Zapisać możliwie najdokładniej funkcję falową Ψ_{CC} dla 3 elektronów ($N=3$).
4. Zapisać możliwie najdokładniej funkcję falową Ψ_{CC} dla 4 elektronów ($N=4$) przy założeniu, że $T = T_1 + T_2$.
5. Zapisać możliwie najdokładniej funkcję falową Ψ_{CC} dla 5 elektronów ($N=5$) przy założeniu, że $T = T_1 + T_2$.
6. Zapisać operator C_2 , C_3 , C_4 i C_5 poprzez operatory T_n .
7. Wyjaśnić strukturę klasterową wzbudzenia poczwórnego w zależności od modelu CC.

8. Zapisać wyrażenie na energię w metodzie CC.
9. Zapisać równanie ogólne na amplitudy klasterowe.
10. Wskazać wyrazy rozwinięcia e^T dla modelu CCSD, które będą obecne w równaniu na amplitudy wzbudzeń pojedynczych.
11. Wskazać wyrazy rozwinięcia e^T dla modelu CCSDT, które będą obecne w równaniu na amplitudy wzbudzeń pojedynczych.
12. Zdefiniować model CCD.
13. Zapisać równania na amplitudy klasterowe w metodzie CCSD podając oddzielnie równanie dla każdego operatora klasterowego.
14. Porównać wyrazy występujące w równaniu na amplitudy T_1 w modelach CCSD i CCSDT.
15. Porównać wyrazy występujące w równaniu na amplitudy T_1 w modelach CCSDT i CCSDTQ.

16. Porównać wyrazy występujące w równaniu na amplitudy T_2 w modelach CCSDT i CCSDT_Q.
17. Porównać wyrazy występujące w równaniu na amplitudy T_2 w modelach CCSDT_Q i CCSDT_{QP}.
18. Zdefiniować pojęcie wymiarowej ekstensywności.
19. Podać przykład metody spełniającej cechę wymiarowej ekstensywności oraz metody, która nie posiada tej cechy.