

METODA SPRZEŻONYCH
KLASTERÓW

METODA MIESZANIA
KONFIGURACJI

Monika Musiał

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

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:

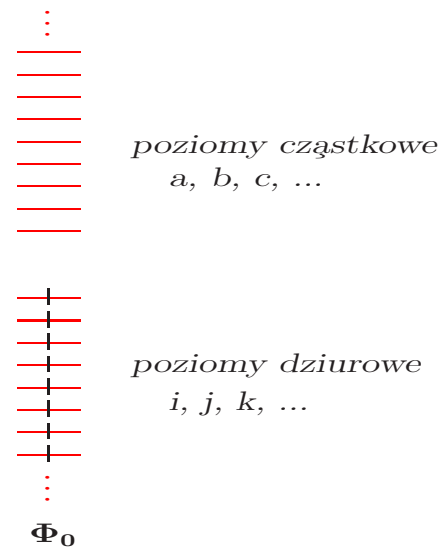
$$T_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{ij\dots ab\dots} t_{ij\dots}^{ab\dots} a^\dagger b^\dagger \dots ji$$

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 .

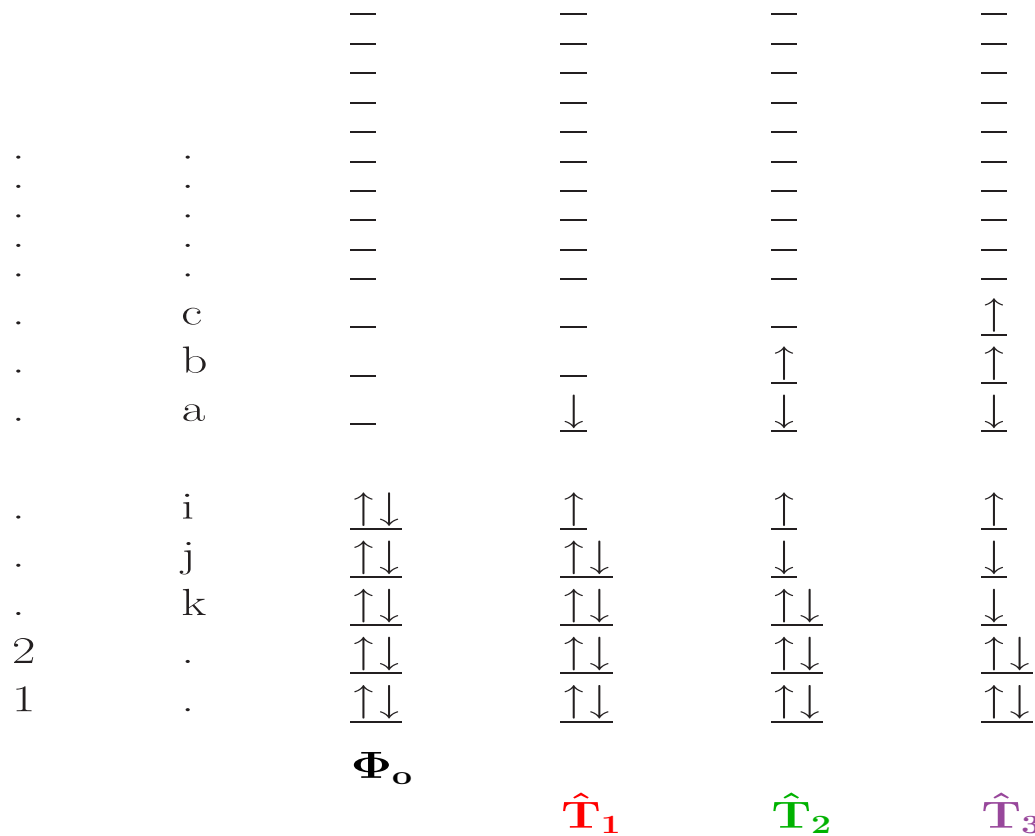
Podział poziomów jednoelektronowych na cząstki i dziury obrazuje poniższy rysunek:



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:

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



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

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

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

srowadza 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:

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

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

$$C_1 = T_1$$

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

$$C_3 = T_3 + T_1 T_2 + T_1^3/3!$$

$$C_4 = T_4 + T_2^2/2! + T_1 T_3 + T_2 T_1^2/2! + T_1^4/4!$$

...



• 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

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

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

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

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

Model CCSDTQ

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

$$\langle \Phi_i^a | (\mathbf{H}_N (1 + \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_1^2/2 + \mathbf{T}_1\mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_1^3/6))_c | \Phi_0 \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | (\mathbf{H}_N (1 + \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_4 + \mathbf{T}_1^2/2 + \mathbf{T}_1\mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_1\mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_2^2/2 + \mathbf{T}_1^3/6 + \mathbf{T}_1^2\mathbf{T}_2/2 + \mathbf{T}_1^4/24))_c | \Phi_0 \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ijk}^{abc} | (\mathbf{H}_N (\mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_4 + \mathbf{T}_1\mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_1\mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_1\mathbf{T}_4 + \mathbf{T}_2^2/2 + \mathbf{T}_2\mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_1^2\mathbf{T}_2/2 + \mathbf{T}_1^2\mathbf{T}_3/2 + \mathbf{T}_1\mathbf{T}_2^2/2 + \mathbf{T}_1^3\mathbf{T}_2/6))_c | \Phi_0 \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ijkl}^{abcd} | (\mathbf{H}_N (\mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_4 + \mathbf{T}_1\mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_1\mathbf{T}_4 + \mathbf{T}_2^2/2 + \mathbf{T}_2\mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_2\mathbf{T}_4 + \mathbf{T}_3^2/2 + \mathbf{T}_1^2\mathbf{T}_3/2 + \mathbf{T}_1^2\mathbf{T}_4/2 + \mathbf{T}_1\mathbf{T}_2^2/2 + \mathbf{T}_1\mathbf{T}_2\mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_2^3/6 + \mathbf{T}_1^3\mathbf{T}_3/6 + \mathbf{T}_1^2\mathbf{T}_2^2/4))_c | \Phi_0 \rangle = 0$$

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:

$$\Psi_0 = (1 + \hat{C})\Phi_0$$

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:

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

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

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

$$C_1 = T_1$$

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

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

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

...

```
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 |

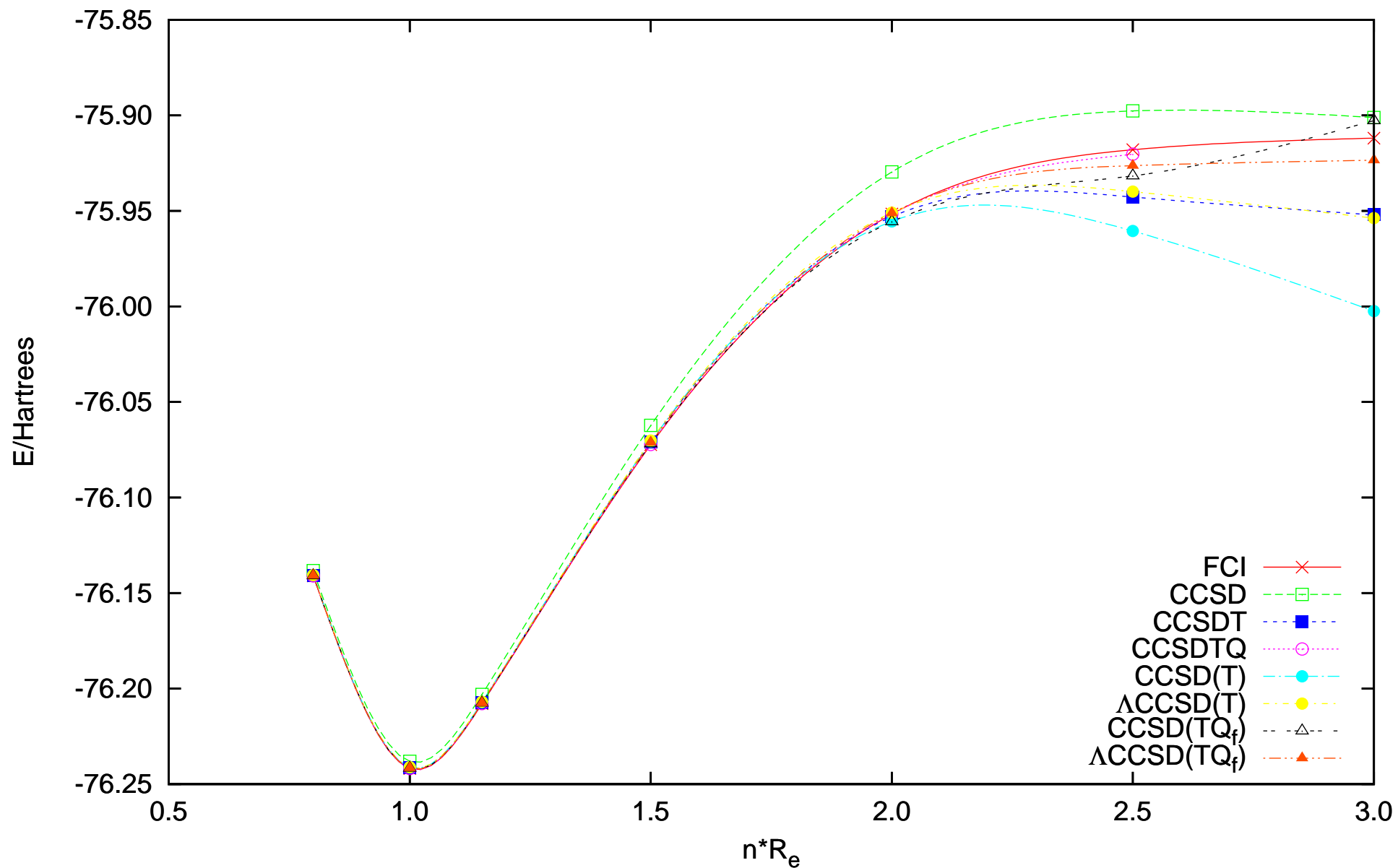
Równowagowe długości wiązań (Å) dla N₂, CN⁻, NO⁺ w bazach cc-pVDZ i DZP obliczone za pomocą różnych wariantów metody CC .

| 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 | |

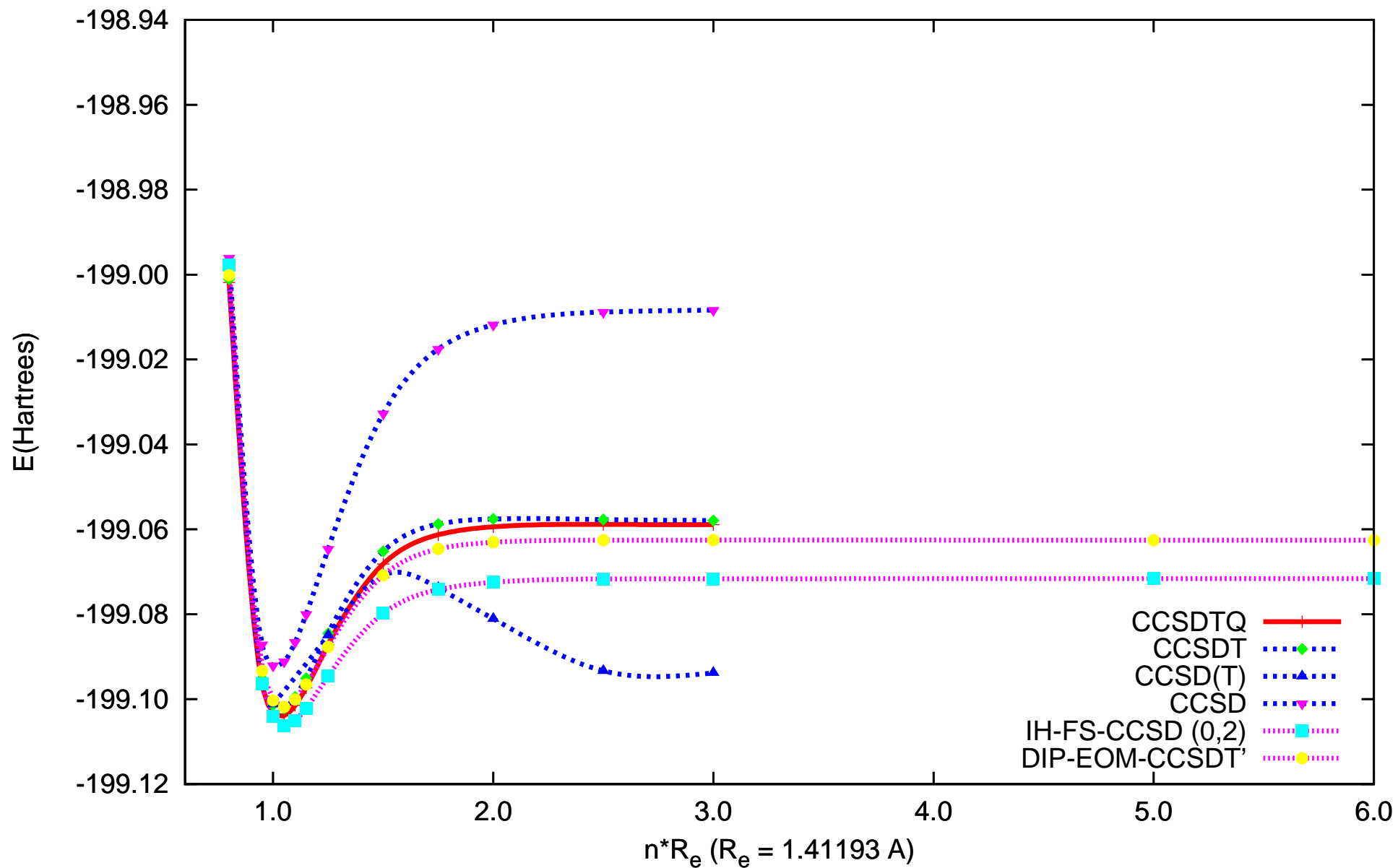
Częstości harmoniczne [cm^{-1}] dla N_2 , CN^- , NO^+ w bazach cc-pVDZ i
DZP obliczone za pomocą różnych wariantów metody CC.

| 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 | |

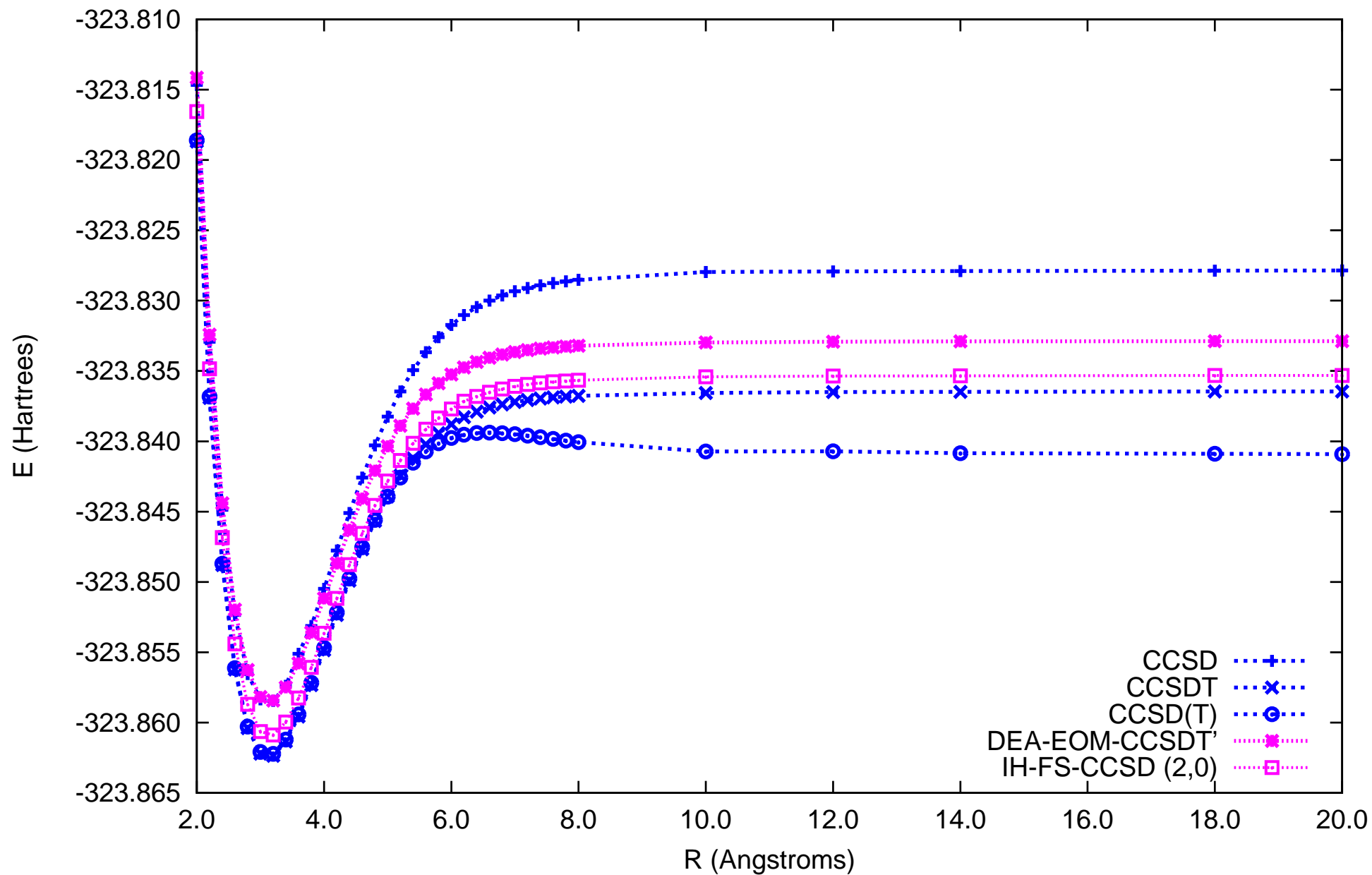
H₂O molecule
(cc-pVDZ basis set; all electrons were correlated)



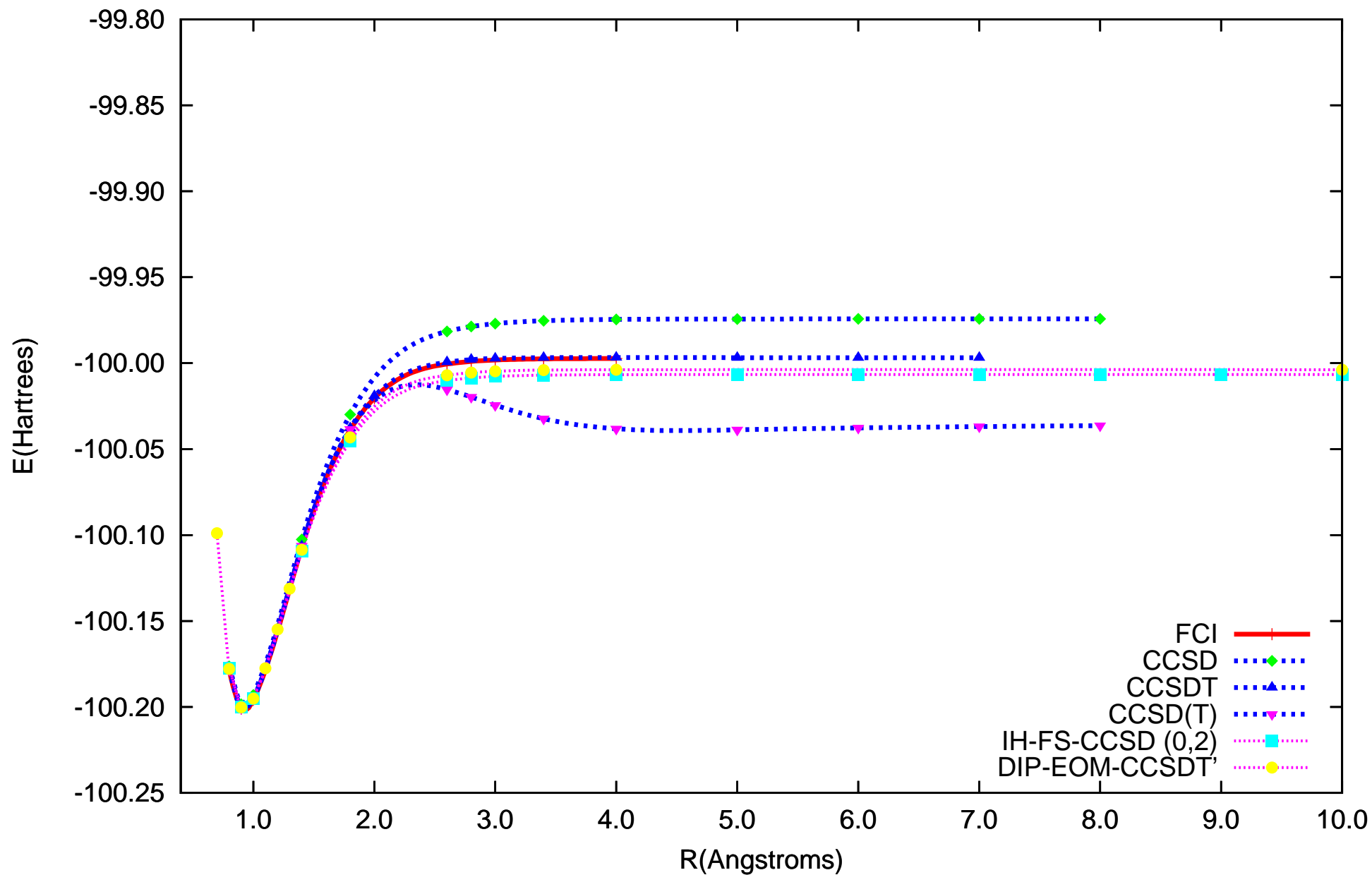
F₂ molecule
(cc-pVDZ basis set; all electrons were correlated)



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.

Wzory - dodatek

$$(a + b)^2 = a^2 + 2ab + b^2$$

$$(a+b)^3 = a^3 + 3a^2b + 3ab^2 + b^3$$

$$(a+b)^4 = a^4 + 4a^3b + 6a^2b^2 + 4ab^3 + b^4$$

$$(a+b)^5 = a^5 + 5a^4b + 10a^3b^2 + 10a^2b^3 + 5ab^4 + b^5$$

$$(a + b + c)^2 = a^2 + b^2 + c^2 + 2ab + 2ac + 2bc$$

$$(a+b+c)^3 = a^3 + b^3 + c^3 + 3a^2b + 3a^2c + 3ab^2 + 3b^2c + 3ac^2 + 3bc^2 + 6abc$$