

METODA SPRZĘŻONYCH KLASTERÓW

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

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

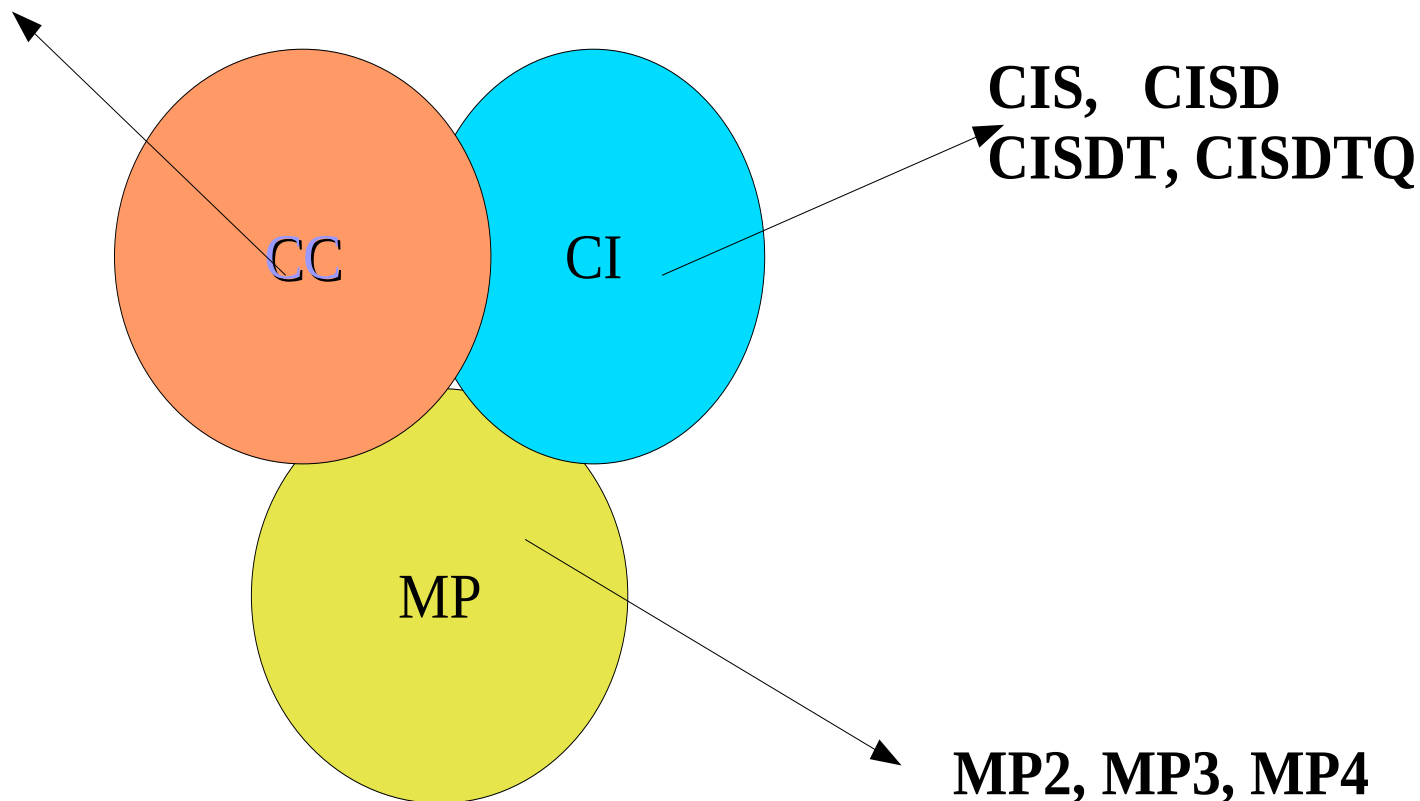
metoda oddziaływania konfiguracji (CI)

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 parametryzacji **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 i możemy go zapisać w formalizmie drugiej kwantyzacji następująco:

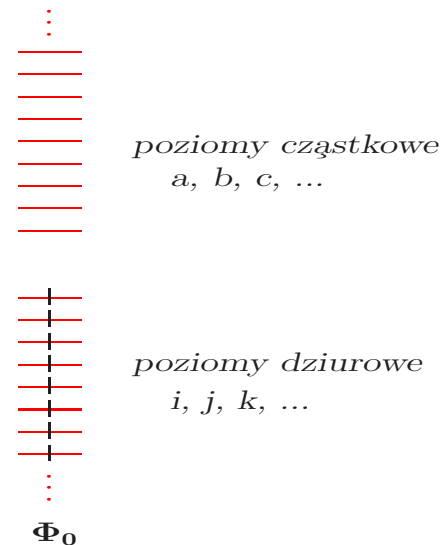
$$T_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{ij\dots ab\dots} t_{ij\dots}^{ab\dots} a^\dagger b^\dagger \dots ji$$

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

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:

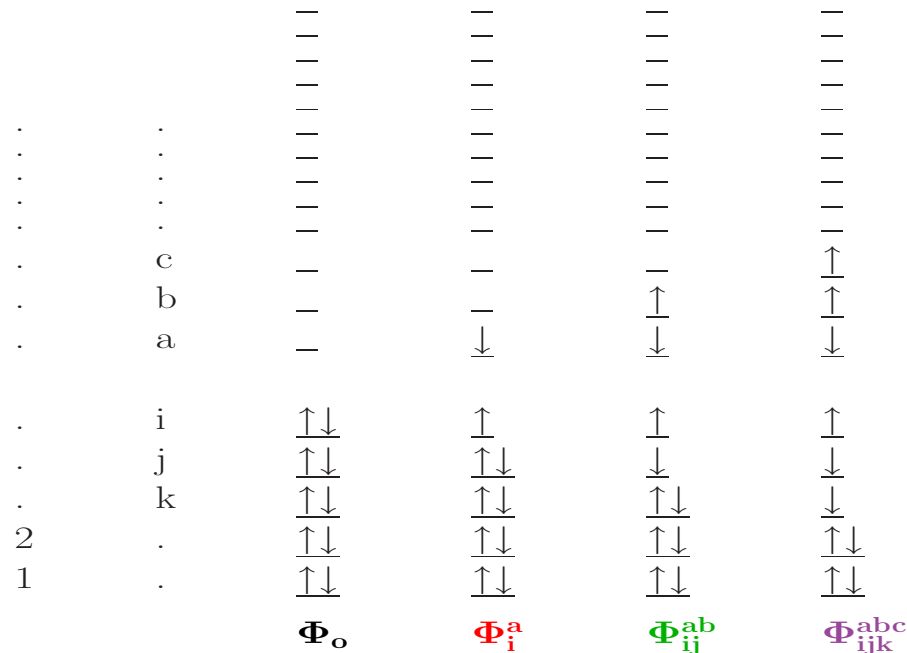
$$\Psi_o = (1 + T_1 + T_2 + \dots + \frac{1}{2}T_1^2 + T_1T_2 + \frac{1}{2}T_2^2 + \dots + \frac{1}{6}T_1^3 + \dots)\Phi_o$$

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).

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

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

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

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

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

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

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:

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

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