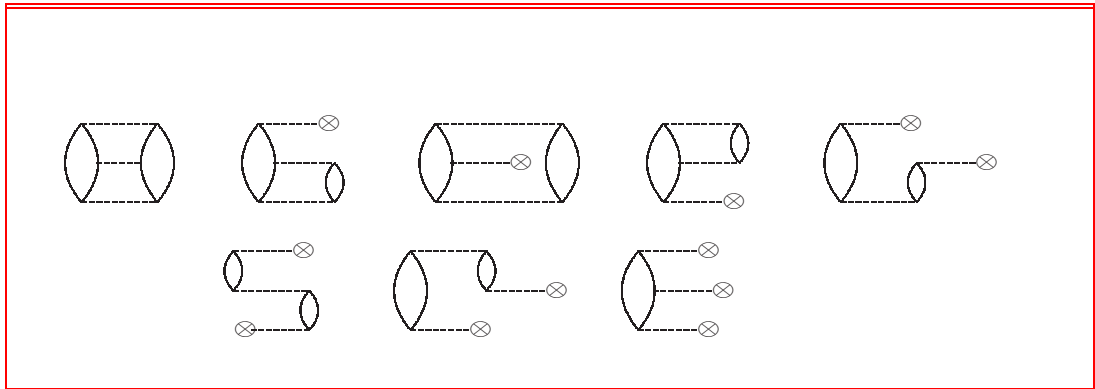


Uniwersytet Śląski

Metody obliczeniowe chemii kwantowej



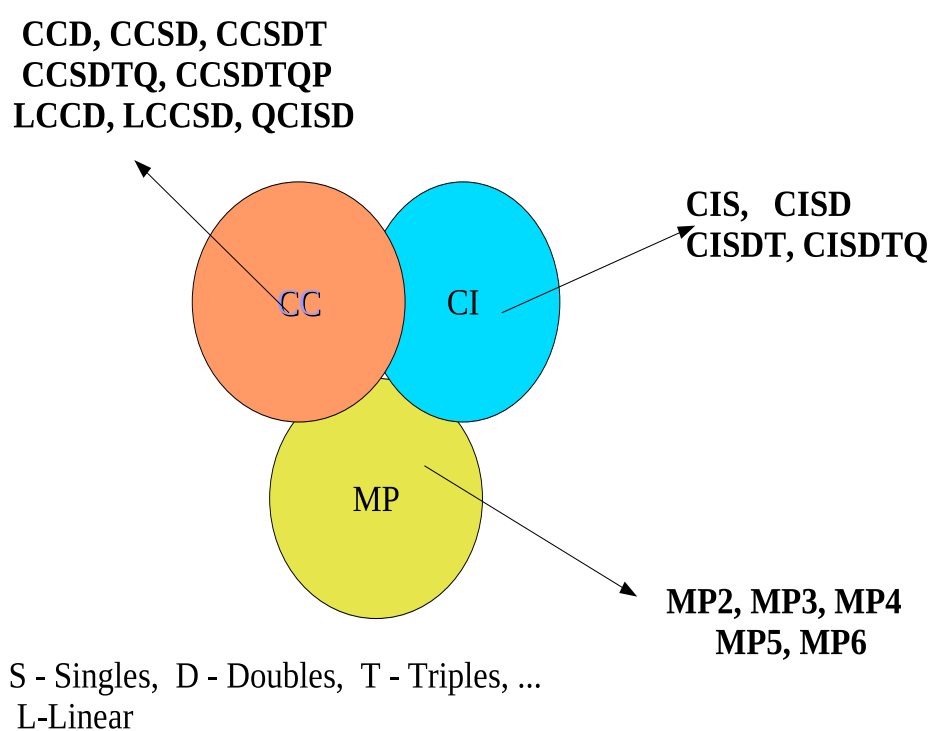
Monika Musiał

Spis treści

1	Metody obliczeniowe chemii kwantowej uwzględniające korelację elektronową	3
1.1	Wstęp	4
1.2	Rachunek zaburzeń	6
1.2.1	Rachunek zaburzeń Brillouina-Wignera	8
1.2.2	Rachunek zaburzeń Rayleigha-Schrödingera	10
1.2.3	Szereg RSPT z rozwinięcia Brillouina-Wignera	13
1.2.4	Wielociałowy rachunek zaburzeń — formalizm II kwantyzacji	15
1.2.5	Rachunek zaburzeń Möllera-Plesseta	19
1.2.6	Formalizm diagramatyczny	23
1.2.7	Zastosowanie metod diagramatycznych w rachunku perturbacyjnym	25
1.3	Metoda sprzężonych klasterów	29
1.3.1	Równania metody sprzężonych klasterów	32
1.3.2	Diagramatyczna konstrukcja równań na amplitudy klasterowe	43
1.3.3	Iteracyjne rozwiązywanie równań CC – korelacja z rachunkiem zaburzeń	64
1.3.4	Optymalizacja równań w metodzie sprzężonych klasterów	75
1.3.5	Warianty przybliżone metody sprzężonych klasterów	85
1.3.6	Uwagi końcowe dotyczące metody sprzężonych klasterów	90
1.4	Metoda oddziaływania konfiguracji	91
1.4.1	Spin w metodzie CI	97
1.4.2	Bezpośrednia metoda oddziaływania konfiguracji	99
1.5	Elektronowe stany wzbudzone i zjonizowane w oparciu o metodę CC	101
1.5.1	Metoda równań ruchu w połączeniu z metodą CC	101
1.6	Przykładowe wyniki obliczeń	109
	Bibliografia	120
	Dodatek - Reguły Slatera-Condon	123

Rozdział 1

Metody obliczeniowe chemii kwantowej uwzględniające korelację elektronową



1.1 Wstęp

Podstawą większości metod obliczeniowych chemii kwantowej jest pojęcie orbitalu molekularnego. W grupie metod związanych z wyznaczaniem funkcji falowej układu — a o takich metodach będzie mowa w niniejszym rozdziale — rutynowe obliczenia prowadzi się z reguły dwuetapowo: w pierwszym etapie wyznacza się orbitale molekularne, np. rozwiązując równania Hartree-Focka (HF), natomiast w etapie drugim rozważa się efekty bardziej subtelne, związane z korelacją elektronową. Energia korelacji jest miarą niedoskonałości przybliżenia orbitalnego (zwanego także przybliżeniem jednoelektronowym lub modelem cząstek niezależnych) bowiem w rzeczywistości, z powodu kulombowskiego odpychania, stan każdego elektronu zależy od aktualnego, a nie od uśrednionego położenia wszystkich pozostałych elektronów, jak zakłada przybliżenie jednoelektronowe.

Ten drugi etap zwykle określa jakość metody obliczeniowej. Pełniejsze uwzględnienie efektów korelacyjnych prowadzi do dokładniejszego wyznaczania wszystkich poszukiwanych wielkości. Konstrukcja metod wyznaczania efektów korelacyjnych opiera się na prostej zasadzie: należy w rozwinięciu na funkcję falową uwzględnić jak najwięcej konfiguracji wzbudzonych utworzonych przez przeniesienie elektronów z orbitali zajętych (w stanie podstawowym) na orbitale niezajęte (określamy je także przymiotnikami wzbudzone lub wirtualne). Jeżeli rozwinięcie funkcji falowej na te konfiguracje jest liniowe, mamy do czynienia z metodą oddziaływania konfiguracji (CI – Configuration Interaction), jeżeli zaś ma charakter wykładniczy – mówimy o metodzie sprzężonych klastrów (CC – Coupled Cluster). Różnica między obydwoma metodami, między innymi, polega na tym, że ten sam typ wzbudzeń włączony wykładniczo daje znacznie dokładniejsze wyniki niż przy wariacie liniowym, przy czym koszt obliczeń czyli czas pracy komputera jest w obu przypadkach porównywalny.

O dokładności ostatecznego wyniku będą zatem decydować dwa czynniki: wielkość zastosowanej bazy funkcyjnej, czyli dokładność wyznaczania orbitali molekularnych oraz poziom uwzględnienia efektów korelacyjnych. Dla małych baz i niewielkich układów możemy wyznaczyć całkowitą korelację stosując metodę pełnego mieszania konfiguracji (FCI – Full CI \equiv Full CC, FCC). Dla dużych baz funkcyjnych, np. rzędu kilkuset funkcji i układów kilkudziesięcioelektronowych, możemy wyznaczyć efekty korelacyjne jedynie na najniższym dostępnym poziomie, obliczając np. poprawkę drugiego rzędu w rachunku zaburzeń Möllera-Plesseta (MP2). Ideałem metody kwantowochemicznej byłby schemat obliczeniowy, który dla baz funkcyjnych bliskich granicy Hartree-Focka pozwoliłby na odtworzenie energii korelacji na poziomie FCI. Ideał ten jest jednak nieosiągalny ani dzisiaj ani w przewidywalnej przyszłości w odniesieniu do układów interesujących z chemicznego punktu widzenia. Takie obliczenia można obecnie wykonać dla układów kilkuelektronowych. Stąd też

w wielu laboratoriach naukowych na świecie prowadzone są badania, których celem jest stworzenie nowych metod obliczeniowych chemii kwantowej, które pozwalałyby na maksymalnie dokładne wyznaczenie poprawek korelacyjnych, tzn. na uzyskanie wyników bliskich wartościom dokładnym, z możliwością stosowania tych metod dla baz funkcyjnych znacząco większych niż te, dla których prowadzi się obliczenia FCI.

Należy podkreślić, że energia wyznaczona w ramach przybliżenia jednoelektronowego stanowi dobrze ponad 99% całkowitej energii cząsteczki. Wydaje się więc, że gra jest niewarta świeczki i nie ma sensu ponosić wielkich kosztów dla dokładniejszego obliczenia małego ułamka energii całkowitej. Taki wniosek byłby jednak fałszywy, ponieważ w większości sytuacji, nie energia całkowita jest ostatecznym celem obliczeń, lecz efekty energetyczne różnorodnych procesów.

Ogólnie biorąc poprawki korelacyjne są ważne wtedy, kiedy w czasie badanego procesu ulega zmianie liczba par elektronowych. Klasycznym przykładem jest tutaj proces dysocjacji homolitycznej, w którym w miejsce pary elektronowej powstają dwa niesparowane elektrony. Poprawki korelacyjne w tym procesie stanowią kilkadziesiąt procent całkowitej energii dysocjacji, a zdarza się też, że tego rodzaju obliczenia bez korelacji tracą sens. Innymi przykładami takich procesów jest jonizacja, tzn. wyznaczanie potencjałów jonizacji lub powinowactwa elektronowego, wyznaczanie energii wzbudzeń elektronowych, badanie przebiegu reakcji chemicznych, np. wyznaczanie energii aktywacji lub efektu energetycznego reakcji.

Inną klasę problemów, dla których poprawki korelacyjne są ważne, stanowi wyznaczanie własności molekularnych, elektrycznych, magnetycznych i spektroskopowych. W wielu przypadkach, np. dla obliczeń własności pierwszego rzędu, poprawki korelacyjne mieszczą się w przedziale 10–20% całkowitej wartości. Ale zdarzają się także sytuacje, przy wyznaczaniu bardziej subtelnych efektów lub własności wyższych rzędów (np. hiperpolaryzowalności), że wkład korelacyjny może sięgać 50% lub więcej.

Jak widać, w realnych obliczeniach kwantowochemicznych stosowane schematy obliczeniowe muszą wychodzić poza metodę Hartree-Focka (dlatego określa się je często jako metody posthartree-fockowskie). W kolejnych rozdziałach niniejszej części skryptu zostaną omówione trzy podstawowe metody posthartree-fockowskie: rachunek zaburzeń, metoda sprzężonych klasterów oraz metoda oddziaływania konfiguracji. Najwięcej uwagi zamierzamy poświęcić metodzie sprzężonych klasterów, jako że w chwili obecnej schemat CC wydaje się być najefektywniejszą i najskuteczniejszą metodą opisu efektów korelacyjnych w atomach i cząsteczkach wśród metod odwołujących się do pojęcia funkcji falowej.

Szereg zagadnień omawianych w niniejszym rozdziale, szczególnie te dotyczące podstaw metod obliczeniowych, zostały opracowane w oparciu o znakomite polskie podręczniki Lucjana Pieli [1], Alojzego Gołębiowskiego [2, 3] i Włodzimierza Kołosa [4].

1.2 Rachunek zaburzeń

Rachunek zaburzeń jest podstawową — obok metody wariacyjnej — techniką obliczeniową stosowaną do rozwiązywania równania Schrödingera. Idea metody zaburzeniowej sprowadza się do podzielenia pełnego hamiltonianu H na dwie części [1–4]: łatwiejszą H_0 i trudniejszą V , zgodnie z poniższym równaniem:

$$H = H_0 + V \quad (1.1)$$

W związku z tym rozważamy dwa równania Schrödingera: jedno, łatwiejsze, dla operatora H_0 :

$$H_0\Phi_r = E_r^0\Phi_r \quad (1.2)$$

nazywane zwykle równaniem niezaburzonym lub równaniem zerowego rzędu, którego rozwiązania, tzn. wartości własne i funkcje własne, są nam znane. Drugie, trudniejsze, jest równaniem Schrödingera dla operatora H :

$$H\Psi_k = E_k\Psi_k \quad (1.3)$$

Jako że stosowane przez nas operatory są hermitowskie więc odpowiadające im funkcje własne winny być ortonormalne (stosujemy notację bra i ket Diraca), tzn.

$$\langle\Phi_r|\Phi_s\rangle = \delta_{rs} \quad (1.4)$$

W odniesieniu do funkcji dokładnych wprowadzimy niewielkie odstępstwo od tej zasady, stosowane powszechnie przy wyprowadzaniu formuł rachunku zaburzeń, mianowicie wprowadzimy założenie o normalizacji pośredniej. Oznacza to, że zachowując ortogonalność funkcji własnych Ψ_k :

$$\langle\Psi_k|\Psi_l\rangle = 0 \text{ dla } k \neq l \quad (1.5)$$

unormowanie funkcji Ψ_k zapiszemy jako:

$$\langle\Psi_k|\Phi_k\rangle = 1 \quad (1.6)$$

Ponieważ funkcja Φ_k jest przybliżeniem zerowego rzędu do funkcji Ψ_k , więc w funkcji dokładnej wektor Φ_k wystąpi ze współczynnikiem 1, a dodawane poprawki spowodują, że norma funkcji Ψ_k będzie większa od jedności. Jak wspomniano, założenie to uprości wyprowadzenie wzorów na poprawki perturbacyjne, ale nie wprowadzi żadnych realnych komplikacji do obliczeń, jako że funkcję Ψ_k można w dowolnym momencie zrenormalizować.

Wprowadzając do równania (1.3) podział hamiltonianu (1.1), mnożąc lewostronnie przez Φ_k^* i całkując, otrzymujemy

$$E_k\langle\Phi_k|\Psi_k\rangle = \langle\Phi_k|H_0|\Psi_k\rangle + \langle\Phi_k|V|\Psi_k\rangle \quad (1.7)$$

Korzystając z warunku normalizacji pośredniej oraz z hermitowskości operatora H_0 otrzymujemy wyrażenie na energię dokładną w rachunku zaburzeń

$$E_k = E_k^0 + \langle \Phi_k | V | \Psi_k \rangle \quad (1.8)$$

Specyfika rachunku zaburzeń polega na wyznaczaniu poprawek pierwszego, drugiego, n -tego rzędu do wartości i funkcji własnych z równania (1.3). Ogólne równanie na poprawkę n -tego rzędu do energii wynika natychmiast z powyższej zależności

$$E_k^{(n)} = \langle \Phi_k | V | \Psi_k^{(n-1)} \rangle \quad (1.9)$$

uzależniając wkład do energii w n -tym rzędzie od poprawki do funkcji falowej w rzędzie $n-1$. Powyższe równanie ma charakter uniwersalny i stosuje się do obu podstawowych realizacji rachunku zaburzeń: metody Brillouina-Wignera (BWPT — Brillouin-Wigner Perturbation Theory) oraz metody Rayleigha-Schrödingera (RSPT — Rayleigh-Schrödinger Perturbation Theory). Niezależne od wariantu rachunku zaburzeń jest też wyrażenie na poprawkę do energii w rzędzie pierwszym:

$$E_k^{(1)} = \langle \Phi_k | V | \Phi_k \rangle \quad (1.10)$$

Konieczność stosowania rachunku zaburzeń wynika z faktu, że pełne równanie (tj. 1.3) nie może być rozwiązane metodami standardowymi (np. takimi jakie stosujemy do równania (1.2)) lub metody te są dla równania (1.3) zbyt kosztowne. Zakładamy, że rachunek perturbacyjny jest zbieżny i uwzględnienie w rozwinięciu poprawek wyższego rzędu poprawia jakość rozwiązań. Zdarzają się odchylenia od tej zasady, dotyczące rzędów nieparzystych, tzn. może wystąpić taka sytuacja, że np. poprawka trzeciego rzędu do energii daje gorszy wynik niż poprawka drugiego rzędu. Dlatego też, zwłaszcza w odniesieniu do poprawek korelacyjnych, preferuje się przybliżenia uwzględniające rzędy parzyste (2-gi, 4-ty, ewentualnie 6-ty). Jest rzeczą oczywistą, że poprawka wyższego rzędu wymaga znacznie większego wysiłku obliczeniowego co sprawia, że dla większych układów i większych baz funkcyjnych preferowane są niższe rzędy rachunku zaburzeń.

We współczesnych zastosowaniach zdecydowanie dominuje metoda RSPT, zwłaszcza w ujęciu wielociałowym, określanym akronimem MBPT (Many Body Perturbation Theory). Jednakże ze względu na fakt, że wyprowadzenie wyrażeń na poprawki szeregu BWPT jest bardzo proste, a w dodatku przydają się one w mnemotechnicznym generowaniu poprawek RSPT, przedstawimy w zarysie także metodę BWPT.

1.2.1 Rachunek zaburzeń Brillouina-Wignera

Punktem wyjścia dla przedstawienia sformułowania BWPT jest równanie Schrödingera w ujęciu dokładnym i przybliżonym, równania (1.2) i (1.3). W metodzie BWPT wygodnie jest wprowadzić także dwa operatory rzutowe P_k i Q_k zdefiniowane jako:

$$P_k = |\Phi_k\rangle\langle\Phi_k| \quad (1.11)$$

oraz

$$Q_k = \sum_{r \neq k} |\Phi_r\rangle\langle\Phi_r| \quad (1.12)$$

Operator P_k związany jest z funkcją referencyjną Φ_k natomiast operator Q_k z pozostałą częścią przestrzeni konfiguracyjnej. Oczywiście suma operatorów P_k i Q_k jest operatorem tożsamościowym:

$$P_k + Q_k = 1 \quad (1.13)$$

Aby otrzymać wyrażenie na poprawki do funkcji falowej zapiszemy równanie (1.3) nieco inaczej

$$(E_k - H_0)\Psi_k = V\Psi_k \quad (1.14)$$

i wprowadzimy formalny operator rezolwenty R (operator rozwiązujący) zdefiniowany jako

$$R_k = \frac{Q_k}{E_k - H_0} \quad (1.15)$$

którym podziałamy na obie strony równania (1.14) otrzymując

$$Q_k\Psi_k = R_k V\Psi_k \quad (1.16)$$

a pamiętając, że $Q_k = 1 - P_k$ i $P_k\Psi_k = \Phi_k$ otrzymamy

$$\Psi_k = \Phi_k + R_k V\Psi_k \quad (1.17)$$

Jest to wygodna i prosta formuła rachunku Brillouina-Wignera pozwalająca uzyskać natychmiast funkcje falową w dowolnym rzędzie. Mianowicie, zaniedbując drugi składnik po prawej stronie ostatniego równania otrzymujemy wyrażenie na Ψ_k w zerowym rzędzie, a podstawiając w miejsce Ψ_k po prawej stronie ostatniego równania funkcję zerowego rzędu otrzymamy Ψ_k w pierwszym rzędzie:

$$\Psi_k^{(1)} = R_k V\Phi_k \quad (1.18)$$

Ta ostatnia funkcja wprowadzona do równania (1.17) umożliwia otrzymanie $\Psi_k^{(2)}$:

$$\Psi_k^{(2)} = R_k V R_k V \Phi_k \quad (1.19)$$

i w ten sposób rekurencyjnie możemy otrzymać poprawkę dowolnego rzędu do funkcji falowej

$$\Psi_k^{(n)} = (R_k V)^n \Phi_k \quad (1.20)$$

a podstawiając funkcję falową $(n-1)$ rzędu do równania (1.8) także do energii w n -tym rzędzie:

$$E_k^{(n)} = \langle \Phi_k | V (R_k V)^{(n-1)} | \Phi_k \rangle \quad (1.21)$$

lub, uwzględniając definicję rezolwenty (1.15):

$$E_k^{(n)} = \langle \Phi_k | V \left(\frac{Q_k}{E_k - H_0} V \right)^{(n-1)} | \Phi_k \rangle \quad (1.22)$$

$$(1.23)$$

Dla spointowania powyższego wyprowadzenia zapiszmy w postaci jawnej wyrażenia na poprawki do energii w rzędach od 2 do 4:

$$E_k^{(2)} = \langle \Phi_k | V \frac{Q_k}{E_k - H_0} V | \Phi_k \rangle \quad (1.24)$$

$$E_k^{(3)} = \langle \Phi_k | V \frac{Q_k}{E_k - H_0} V \frac{Q_k}{E_k - H_0} V | \Phi_k \rangle \quad (1.25)$$

$$E_k^{(4)} = \langle \Phi_k | V \frac{Q_k}{E_k - H_0} V \frac{Q_k}{E_k - H_0} V \frac{Q_k}{E_k - H_0} V | \Phi_k \rangle \quad (1.26)$$

Zauważmy, że w powyższych poprawkach występuje po prawej stronie symbol E_k , określający dokładną energię, a więc wielkość nieznaną, której komponenty są właśnie poszukiwane. Wielkość tę zapiszemy jako:

$$E_k \sim E_k^{[n]} = \sum_{i=0}^n E_k^{(i)} \quad (1.27)$$

gdzie indeks górny w nawiasie kwadratowym wskazuje sumę poprawek do rzędu n włącznie. Wynika stąd konieczność wyznaczania poprawek BW metodą iteracyjną, polegającą na tym, że w iteracji pierwszej wstawiamy w miejsce E_k wyrażenie zerowego rzędu E_k^0 , a w kolejnych iteracjach wartość E_k wyznaczoną zgodnie z równaniem (1.27) w iteracji poprzedniej. Proces iteracyjny kontynuujemy aż do samouzgodnienia wartości E_k .

1.2.2 Rachunek zaburzeń Rayleigha-Schrödingera

Podobnie jak w poprzednim punkcie dzielimy hamiltonian na dwie części:

$$H = H_0 + \lambda V \quad (1.28)$$

na H_0 , ze znanymi rozwiązaniami (1.2) oraz na część trudniejszą λV . W niniejszym ujęciu operator zaburzenia jest skalowany przez parametr (rzeczywisty) λ , który "reguluje" wielkość zaburzenia, tak by operator λV powodował tylko nieznaczne zmiany zarówno w wartościach własnych $E_k^{(0)}$ jak i w funkcjach własnych $\Psi_k^{(0)}$. Obecność parametru λ umożliwia rozwinięcie wartości własnych i funkcji własnych w szereg i, w konsekwencji, wyprowadzenie wyrażeń na poprawki perturbacyjne, natomiast we wzorach końcowych możemy wspomniany parametr wyeliminować przyjmując, że $\lambda = 1$. Zakładając zatem, że $E_k = E_k(\lambda)$ oraz $\Psi_k = \Psi_k(\lambda)$ po rozwinięciu w szereg względem λ otrzymujemy dla funkcji własnych:

$$\Psi_k = \Psi_k^{(0)} + \lambda \Psi_k^{(1)} + \lambda^2 \Psi_k^{(2)} + \dots = \sum_{i=1}^{\infty} \lambda^i \Psi_k^{(i)} \quad (1.29)$$

gdzie: $\Psi_k^{(0)} = \Phi_k$ i podobnie dla wartości własnych:

$$E_k = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots = \sum_{i=1}^{\infty} \lambda^i E_k^{(i)} \quad (1.30)$$

Współczynniki przy jakiejś potędze λ , np. λ^n , nazywamy poprawką n -tego rzędu odpowiednio, funkcji falowej $\Psi_k^{(n)}$ i wartości własnej $E_k^{(n)}$.

Podstawiając rozwinięcia (1.28), (1.29), (1.30) do zagadnienia własnego (1.3) otrzymamy:

$$(H_0 + \lambda V) \left(\sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i \Psi_k^{(i)} \right) = \left(\sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i E_k^{(i)} \right) \left(\sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i \Psi_k^{(i)} \right) \quad (1.31)$$

czyli:

$$\begin{aligned} & H_0 \Psi_k^{(0)} + \lambda (H_0 \Psi_k^{(1)} + V \Psi_k^{(0)}) + \lambda^2 (H_0 \Psi_k^{(2)} + V \Psi_k^{(1)}) + \dots = \\ & E_k^{(0)} \Psi_k^{(0)} + \lambda (E_k^{(1)} \Psi_k^{(0)} + E_k^{(0)} \Psi_k^{(1)}) + \lambda^2 (E_k^{(2)} \Psi_k^{(0)} + E_k^{(1)} \Psi_k^{(1)} + E_k^{(0)} \Psi_k^{(2)}) + \dots \end{aligned} \quad (1.32)$$

Ponieważ λ jest parametrem dowolnym, więc równanie (1.32) jest spełnione dla każdego λ , gdy wyrażenie stojące przy dowolnej, lecz zadanej potędze λ po stronie lewej równania jest identyczne z wyrażeniem stojącym przy tej samej potędze λ po stronie prawej tego równania. Przystępując do przyrównania członów wolnych, a następnie członów będących współczynnikami przy λ , λ^2 , itd., otrzymujemy:

$$H_0 \Psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \Psi_k^{(0)} \quad (1.33)$$

$$H_0 \Psi_k^{(1)} + V \Psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \Psi_k^{(1)} + E_k^{(1)} \Psi_k^{(0)} \quad (1.34)$$

$$H_0 \Psi_k^{(2)} + V \Psi_k^{(1)} = E_k^{(0)} \Psi_k^{(2)} + E_k^{(1)} \Psi_k^{(1)} + E_k^{(2)} \Psi_k^{(0)} \quad (1.35)$$

$$\dots \quad (1.36)$$

Przyjmując, że operator V jest operatorem pierwszego rzędu widzimy, że powyższe równania są równaniami zerowego, pierwszego i drugiego rzędu (sumujemy rzędy wszystkich czynników w każdym składniku równania), a równania wyższych rzędów są łatwe do napisania. Ogólne równanie n -tego rzędu może być zapisane jako:

$$H_0\Psi_k^{(n)} + V\Psi_k^{(n-1)} = \sum_{i=0}^n E_k^{(i)}\Psi_k^{(n-i)} \quad (1.37)$$

Drugi rząd

Poprawka pierwszego rzędu do energii została podana w równaniu (1.10). Teraz wyprowadzimy poprawkę pierwszego rzędu do funkcji falowej Ψ_k , a z niej, na podstawie wzoru (1.9), poprawkę drugiego rzędu do energii. Ogólnie biorąc poprawki do funkcji własnej operatora H rozwijamy na układ zupełny funkcji własnych problemu niezaburzonego

$$\Psi_k^{(n)}(\lambda) = \sum_{i=0; i \neq k} c_{ik}^{(n)}(\lambda)\Phi_i \quad (1.38)$$

$$\Psi_k^{(1)} = \sum_{i=0; i \neq k} c_{ik}^{(1)}\Phi_i \quad (1.39)$$

Problem sprowadza się do wyznaczenia współczynników $c_{ik}^{(n)}$ i poprawek $E_k^{(n)}$. W tym celu rozważamy ponownie równanie (1.34) i oznaczamy:

$$V\Phi_k = \chi_k \quad (1.40)$$

Funkcję χ_k możemy znowu rozwinąć na układ zupełny funkcji Φ_i :

$$\chi_k = \sum_i b_{ik}\Phi_i \quad (1.41)$$

Współczynniki b_{ik} znajdujemy jako:

$$\langle \Phi_i | V | \Phi_k \rangle = b_{ik} \quad (1.42)$$

A stąd funkcję χ_k :

$$\chi_k = V\Phi_k = \sum_i \langle \Phi_i | V | \Phi_k \rangle \Phi_i \quad (1.43)$$

Przekształcając równanie (1.34):

$$H_0\Psi_k^{(1)} - E_k^{(0)}\Psi_k^{(1)} = E_k^{(1)}\Psi_k^{(0)} - V\Psi_k^{(0)} \quad (1.44)$$

mamy

$$(E_k^{(0)} - H_0)\Psi_k^{(1)} = V\Phi_k - E_k^{(1)}\Phi_k \quad (1.45)$$

Następnie dokonując podstawień, w oparciu o równania (1.39)-(1.43), otrzymujemy:

$$\sum_{i=0} c_{ik}^{(1)} (E_k^{(0)} - H_0) \Phi_i = \sum_{i \neq k} \langle \Phi_i | V | \Phi_k \rangle \Phi_i + \langle \Phi_k | V | \Phi_k \rangle \Phi_k - E_k^{(1)} \Phi_k \quad (1.46)$$

gdzie $E_k^{(1)} = \langle \Phi_k | V | \Phi_k \rangle$ stąd:

$$c_{ik, i \neq k}^{(1)} = \frac{\langle \Phi_i | V | \Phi_k \rangle}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad (1.47)$$

czyli

$$\Psi_k^{(1)} = \sum_{i=0, i \neq k} \frac{\langle \Phi_i | V | \Phi_k \rangle}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}} \Phi_i \quad (1.48)$$

Poprawka do energii dana jest wyrażeniem (1.9), które w przypadku drugiego rzędu przyjmuje postać:

$$E_k^{(2)} = \langle \Phi_k | V | \Psi_k^{(1)} \rangle \quad (1.49)$$

a po podstawieniu wyrażenia na $\Psi_k^{(1)}$ otrzymamy końcową postać poprawki:

$$E_k^{(2)} = \sum_{i \neq k} \frac{\langle \Phi_k | V | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | V | \Phi_k \rangle}{E_k^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad (1.50)$$

Trzeci rząd

Wychodzimy z równania (1.37) dla $n = 1$ zapisanego jako:

$$H_0 \Psi_k^{(1)} + V \Phi_k = E_k^{(0)} \Psi_k^{(1)} + E_k^{(1)} \Phi_k \quad (1.51)$$

lub

$$V \Phi_k = (E_k^{(0)} - H_0) \Psi_k^{(1)} + E_k^{(1)} \Phi_k \quad (1.52)$$

Z drugiej strony poprawka do energii, dana wyrażeniem (1.9), przyjmuje dla trzeciego rzędu postać (po hermitowskim sprzężeniu obu stron równania):

$$E_k^{(3)} = \langle \Psi_k^{(2)} | V | \Phi_k \rangle^* \quad (1.53)$$

Podstawiając do równania (1.53) zależność (1.52) mamy:

$$E_k^{(3)} = \langle \Psi_k^{(2)} | E_k^{(0)} - H_0 | \Psi_k^{(1)} \rangle^* + E_k^{(1)} \langle \Psi_k^{(2)} | \Phi_k \rangle^* \quad (1.54)$$

czyli

$$E_k^{(3)} = \langle \Psi_k^{(1)} | E_k^{(0)} - H_0 | \Psi_k^{(2)} \rangle \quad (1.55)$$

Gdy $n = 2$ równanie (1.37) ma postać:

$$H_0 \Psi_k^{(2)} + V \Psi_k^{(1)} = E_k^{(0)} \Psi_k^{(2)} + E_k^{(1)} \Psi_k^{(1)} + E_k^{(2)} \Phi_k \quad (1.56)$$

lub

$$(E_k^{(0)} - H_0) \Psi_k^{(2)} = V \Psi_k^{(1)} - E_k^{(1)} \Psi_k^{(1)} - E_k^{(2)} \Phi_k \quad (1.57)$$

Podstawiając do równania (1.55) zależność (1.57) otrzymujemy:

$$E_k^{(3)} = \langle \Psi_k^{(1)} | V | \Psi_k^{(1)} \rangle - E_k^{(1)} \langle \Psi_k^{(1)} | \Psi_k^{(1)} \rangle - E_k^{(2)} \langle \Psi_k^{(1)} | \Phi_k \rangle \quad (1.58)$$

czyli

$$E_k^{(3)} = \langle \Psi_k^{(1)} | V | \Psi_k^{(1)} \rangle - E_k^{(1)} \langle \Psi_k^{(1)} | \Psi_k^{(1)} \rangle \quad (1.59)$$

bądź:

$$E_k^{(3)} = \sum_{i,j \neq k} \frac{\langle \Phi_k | V | \Phi_j \rangle \langle \Phi_j | V | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | V | \Phi_k \rangle}{(E_k^{(0)} - E_i^{(0)})(E_k^{(0)} - E_j^{(0)})} - \langle \Phi_k | V | \Phi_k \rangle \sum_i \frac{\langle \Phi_k | V | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | V | \Phi_k \rangle}{(E_k^{(0)} - E_i^{(0)})^2} \quad (1.60)$$

Pierwsza część równania (1.60) zwana jest członem głównym, natomiast druga część to tzw. człon renormalizacyjny. Prostą procedurą generowania tego członu jest tzw. technika "bracketingu" [5].

W podobny sposób można wyznaczyć poprawki wyższego rzędu do energii i do funkcji falowej, uzyskując dowolnie dokładne rozwiązania. Zauważmy, że poprawki perturbacyjne w metodzie Rayleigha-Schrödingera zawierają wyłącznie wartości własne dla równania zerowego rzędu, tj. E_i^0 , a więc wielkości znane. Zatem wyrażenie tak na poprawki do funkcji falowej jak i na poprawki do energii stanowią gotowy wzór na ich obliczenie, niewymagający procedury iteracyjnej, co ma miejsce w przypadku metody Brillouina-Wignera.

1.2.3 Szereg RSPT z rozwinięcia Brillouina-Wignera

Ogólna postać poprawki do energii w rachunku zaburzeń Brillouina-Wignera [1,3] przedstawia wyrażenie (1.22), z którego natychmiast można otrzymać wyrażenia na poprawki w dowolnym rzędzie, porównaj wyrażenia (1.24,1.25,1.26) na poprawki w drugim, trzecim i czwartym rzędzie, odpowiednio. Można pokazać, że wyrażenia (1.24,1.25,1.26) da się zapisać równoważnie wprowadzając w sposób jawny postać

operatora rzutowego Q i zastępując operator H_0 w mianowniku przez jego wartości własne. Poprawki (1.24,1.25,1.26) przyjmą wtedy następującą formę:

$$E_k^{(2)} = \sum_{i \neq k} \langle \Phi_k | V \frac{|\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|}{E_k - E_i^0} V | \Phi_k \rangle \quad (1.61)$$

$$E_k^{(3)} = \sum_{i,j \neq k} \langle \Phi_k | V \frac{|\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|}{E_k - E_i^0} V \frac{|\Phi_j\rangle\langle\Phi_j|}{E_k - E_j^0} V | \Phi_k \rangle \quad (1.62)$$

$$E_k^{(4)} = \sum_{i,j,l \neq k} \langle \Phi_k | V \frac{|\Phi_i\rangle\langle\Phi_i| V |\Phi_j\rangle\langle\Phi_j| V |\Phi_l\rangle\langle\Phi_l|}{(E_k - E_i^0)(E_k - E_j^0)(E_k - E_l^0)} V | \Phi_k \rangle \quad (1.63)$$

Przejsie od formuł Brillouina-Wignera do poprawek Rayleigha-Schrödingera sprowadza się do zastąpienia dokładnej wartości energii w mianowniku E_k przez jej odpowiednik w zerowym rzędzie E_k^0 . W tym celu należy rozwinąć w szereg wyrażenie $\frac{1}{E_k - E_i^0}$ zgodnie z poniższym wzorem:

$$\frac{1}{E_k - E_i^0} = \frac{1}{(E_k^0 - E_i^0) + \Delta E_k} = \frac{1}{E_k^0 - E_i^0} - \frac{\Delta E_k}{(E_k^0 - E_i^0)^2} + \frac{(\Delta E_k)^2}{(E_k^0 - E_i^0)^3} - \dots$$

gdzie: $\Delta E_k = E_k - E_k^0$ oraz $\Delta E_k = E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + E_k^{(3)} + \dots$

Można więc powyższe rozwinięcie zastąpić bardziej czytelną formułą:

$$\frac{1}{E_k - E_i^0} = \frac{1}{E_k^0 - E_i^0} - \frac{E^{(1)}}{(E_k^0 - E_i^0)^2} - \frac{E^{(2)}}{(E_k^0 - E_i^0)^2} + \frac{(E^{(1)})^2}{(E_k^0 - E_i^0)^3} + \dots \quad (1.64)$$

Mamy więc po prawej stronie powyższej równości wyraz zerowego rzędu, wyraz rzędu pierwszego, dwa wyrazy rzędu drugiego, etc. . Należy teraz podstawić w wyrażeniach, (1.61,1.62,1.63), rozwinięcie (1.64) i skompletować wyrazy tego samego rzędu. Wyraz drugiego rzędu można otrzymać tylko przez wstawienie wyrazu zerowego rzędu z (1.64) do wyrażenia (1.61).

$$E_k^{(2)} = \sum_{i \neq k} \langle \Phi_k | V \frac{|\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|}{E_k^0 - E_i^0} V | \Phi_k \rangle \quad (1.65)$$

Wyraz trzeciego rzędu można otrzymać na dwa sposoby: przez wstawienie wyrazu zerowego rzędu z (1.64) do wyrażenia (1.62) (w dwa miejsca), lub przez wstawienie wyrazu pierwszego rzędu (1.64) do wyrażenia (1.61). Otrzymujemy poprawkę trzeciego rzędu identyczną z wyrażeniem (1.60):

$$E_k^{(3)} = \sum_{i,j \neq k} \langle \Phi_k | V \frac{|\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|}{E_k^0 - E_i^0} V \frac{|\Phi_j\rangle\langle\Phi_j|}{E_k^0 - E_j^0} V | \Phi_k \rangle \quad (1.66)$$

$$- \sum_{i \neq k} \langle \Phi_k | V \frac{|\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|}{(E_k^0 - E_i^0)^2} V | \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | V | \Phi_k \rangle \quad (1.67)$$

$$(1.68)$$

Ostatnią z rozważanych poprawek, w rzędzie czwartym, otrzymujemy: przez podstawienie wyrazu zerowego rzędu z (1.64) do poprawki (1.63), przez podstawienie wyrazu w rzędzie pierwszym z rozwinięcia (1.64) do poprawki (1.62) (podstawienie możliwe na 2 sposoby) oraz przez podstawienie dwóch wyrazów rzędu drugiego z rozwinięcia (1.64) do poprawki rzędu drugiego BW, (1.61). W rezultacie otrzymujemy pięć składników poprawki w rzędzie czwartym Rayleigha-Schrödingera przedstawionych poniżej:

$$\begin{aligned}
E_k^{(4)} = & \sum_{i,j,l \neq k} \langle \Phi_k | V \frac{|\Phi_i\rangle \langle \Phi_i| V |\Phi_j\rangle \langle \Phi_j| V |\Phi_l\rangle \langle \Phi_l|}{(E_k^0 - E_i^0)(E_k^0 - E_j^0)(E_k^0 - E_l^0)} V | \Phi_k \rangle \\
& - \sum_{i,j \neq k} \langle \Phi_k | V \frac{|\Phi_i\rangle \langle \Phi_i| V |\Phi_j\rangle \langle \Phi_j|}{(E_k^0 - E_i^0)^2 (E_k^0 - E_j^0)} V | \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | V | \Phi_k \rangle \\
& - \sum_{i,j \neq k} \langle \Phi_k | V \frac{|\Phi_i\rangle \langle \Phi_i| V |\Phi_j\rangle \langle \Phi_j|}{(E_k^0 - E_i^0)(E_k^0 - E_j^0)^2} V | \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | V | \Phi_k \rangle \\
& - \sum_{i \neq k} \langle \Phi_k | V \frac{|\Phi_i\rangle \langle \Phi_i|}{(E_k^0 - E_i^0)^2} V | \Phi_k \rangle \left(\sum_{j \neq k} \langle \Phi_k | \frac{V |\Phi_j\rangle \langle \Phi_j| V}{(E_k^0 - E_j^0)} | \Phi_k \rangle \right) \\
& + \sum_{i \neq k} \langle \Phi_k | V \frac{|\Phi_i\rangle \langle \Phi_i|}{(E_k^0 - E_i^0)^3} V | \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | V | \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | V | \Phi_k \rangle
\end{aligned} \tag{1.69}$$

1.2.4 Wielociałowy rachunek zaburzeń — formalizm II kwantyzacji

Teorię zaburzeń wygodnie jest rozpatrywać w ramach formalizmu drugiej kwantyzacji [1, 6, 7]. Wektory stanu definiuje się tutaj poprzez liczby obsadzeń, tzn. liczby n_1, n_2, \dots wskazujące, ile cząstek znajduje się w każdym ze stanów ψ_1, ψ_2, \dots . Stan układu fermionów opisany jest więc abstrakcyjnym wektorem stanu:

$$|\Phi\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_r, \dots\rangle,$$

gdzie $n_r = 0$ lub 1. Na wektor stanu Φ działają tylko tzw. operatory kreacji–anihilacji. Wektory stanu są ortonormalne i powstają przez działanie sekwencją operatorów kreacji na stan próżni absolutnej:

$$|\Phi\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_r, \dots\rangle = c_1^\dagger c_2^\dagger \dots c_r^\dagger \dots |0\rangle \tag{1.70}$$

Definicja c_r^\dagger (operatora kreacji) i c_r (operatora anihilacji) poprzez liczby obsadzeń:

$$c_r|1, 0, 1, 1, 1, \dots, 1_r, \dots\rangle = (-1)^k|1, 0, 1, 1, 1, \dots, 0_r, \dots\rangle \quad (1.71)$$

$$c_r^\dagger|1, 0, 1, 1, 1, \dots, 0_r, \dots\rangle = (-1)^k|1, 0, 1, 1, 1, \dots, 1_r, \dots\rangle \quad (1.72)$$

gdzie k jest sumą obsadzeń (jedynek) na lewo od r -tej pozycji, na którą działa operator c_r^\dagger lub operator c_r czyli $k = \sum_{i < r} n_i$. Wprowadzając $\Theta_r = (-1)^{\sum_{i < r} n_i}$ otrzymujemy:

$$c_r|\dots n_r \dots\rangle = \Theta_r n_r |\dots 0_r \dots\rangle \quad (1.73)$$

$$c_r^\dagger|\dots n_r \dots\rangle = \Theta_r (1 - n_r) |\dots 1_r \dots\rangle \quad (1.74)$$

Wprowadzone operatory kreacji-anihilacji posłużą nam do zdefiniowania jedno- i dwuelektronowych operatorów kwantowomechanicznych. Operator jednoelektronowy zapiszemy jako:

$$V_1 = \sum_{rs} \langle r|f|s\rangle c_r^\dagger c_s \quad (1.75)$$

natomiast operator dwuelektronowy przyjmuje postać:

$$V_2 = \frac{1}{4} \sum_{rstu} \langle rs||tu\rangle c_r^\dagger c_s^\dagger c_u c_t \quad (1.76)$$

W dalszej części tekstu przyjmiemy konwencję, że w definicji operatorów będziemy opuszczać symbol c a symbol kreacji \dagger będziemy zapisywać bezpośrednio przy indeksie. W nowej konwencji zapisane powyżej operatory przyjmą postać:

$$V_1 = \sum_{rs} \langle r|f|s\rangle r^\dagger s \quad (1.77)$$

$$V_2 = \frac{1}{4} \sum_{rstu} \langle rs||tu\rangle r^\dagger s^\dagger ut \quad (1.78)$$

gdzie r^\dagger, s^\dagger (t, u) oznaczają operatory kreacji (anihilacji) cząstki na poziomiach r i s (t, u), odpowiednio. Dodajmy, że wyrażenie $\langle rs||tu\rangle$ jest całką antysymetryzowaną zdefiniowaną jako:

$$\langle rs||tu\rangle = \langle rs|tu\rangle - \langle rs|ut\rangle \quad (1.79)$$

$$\langle rs|tu\rangle = \int \int \psi_r^*(1) \psi_s^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_t(1) \psi_s(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (1.80)$$

i podobnie całka jednoelektronowa:

$$\langle r|f|s\rangle = \int \psi_r^*(1) f(1) \psi_s(1) d\tau_1 \quad (1.81)$$

Zauważmy, że operator H_0 , dla którego powyższe wektory stanu zapisane poprzez liczby obsadzeń są funkcjami własnymi, jest operatorem jednoelektronowym o postaci diagonalnej:

$$H_0 = \sum_r e_r r^\dagger r \quad (1.82)$$

Działając operatorem H_0 np. na $\Phi_0 = |1, 1, 1, 1, 1, \dots, 1_N, 0, 0, 0, \dots\rangle$ (N pierwszych pozycji zawiera jedyńki, pozostałe zera) otrzymamy:

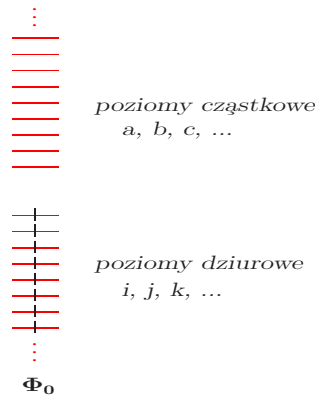
$$\sum_r e_r r^\dagger r |1, 1, 1, 1, 1, \dots, 1_N, 0, 0, 0, \dots\rangle = \sum_i e_i |1, 1, 1, 1, 1, \dots, 1_N, 0, 0, 0, \dots\rangle \quad (1.83)$$

$$= E_0 |1, 1, 1, 1, 1, \dots, 1_N, 0, 0, 0, \dots\rangle \quad (1.84)$$

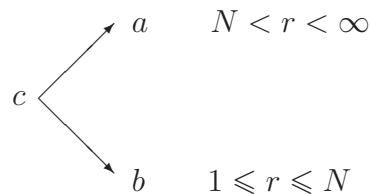
Z punktu widzenia przyszłych zastosowań w ramach formalizmu diagramatycznego wygodniej jest wprowadzić operatory kreacji-anihilacji w ujęciu cząstkowo-dziurowym. Rolę próżni Fermiego w tym ujęciu pełni funkcja Φ_0 , w której jest obsadzonych N pierwszych poziomów. Operatory c_r^\dagger i c_s zostają podzielone na dwie kategorie w zależności od tego czy będą działać na poziomy cząstkowe czy dziurowe.

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 .

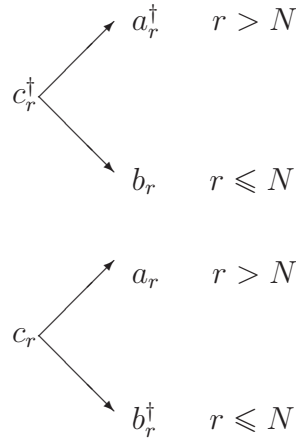
Podział poziomów jednoelektronowych na cząstki i dziury obrazuje poniższy rysunek:



Operatory c będziemy zapisywać jako a , jeżeli będą działać na poziomy cząstkowe, lub jako b , jeżeli będą działać na poziomy dziurowe.



Dotychczasowe operatory kreacji c^\dagger pozostaną nadal operatorami kreacji a_r^\dagger , jeżeli będą operować powyżej poziomu Fermiego, natomiast staną się operatorami anihilacji dziury b_r , jeżeli będą kreować elektron na poziomie Fermiego lub poniżej. Odwrotna zależność dotyczy operatorów anihilacji, patrz poniższy rysunek.



Dla tak przedstawionych operatorów, spełniających relacje antykomutacji $[a_a^\dagger, a_b]_+ = a_a^\dagger a_b + a_b a_a^\dagger = \delta_{ab}$, $[b_i, b_j^\dagger]_+ = b_i b_j^\dagger + b_j^\dagger b_i = \delta_{ij}$ oraz $a_a |\Phi_0\rangle = b_i |\Phi_0\rangle = 0$, definiujemy porządek normalny.

Porządkiem – iloczynem normalnym operatorów kreacji-anihilacji nazywamy taką sekwencję operatorów, w której wszystkie operatory kreacji znajdują się na stronie lewej, a wszystkie operatory anihilacji na stronie prawej. Produkty zapisane w porządku normalnym umieszczamy w nawiasie $\{\dots\}$ albo równoważnie $N(\dots)$. Np. $\{a_a^\dagger b_i^\dagger\} = a_a^\dagger b_i^\dagger$, $\{b_i^\dagger a_a^\dagger\} = b_i^\dagger a_a^\dagger$, lub

$$N(a_a b_i^\dagger b_j) = -b_i^\dagger a_a b_j$$

Prowadząc dalsze przekształcenia tak zdefiniowanych operatorów wygodnie jest zastosować **twierdzenie Wicka** [8], które mówi, że ciąg operatorów kreacji-anihilacji równy jest sumie iloczynów normalnych operatorów bez kontrakcji, z jedną kontrakcją wziętą na wszystkie możliwe sposoby, z dwiema kontrakcjami wziętymi na wszystkie możliwe sposoby, ... aż do w pełni skontraktowanych składników (na wszystkie możliwe sposoby):

$$ABC \dots = \{ABC \dots\} + \sum_{\substack{\text{wszystkie} \\ \text{poj.} \\ \text{kontrakcje}}} \overline{\{ABC \dots\}} + \sum_{\substack{\text{wszystkie} \\ \text{podw.} \\ \text{kontrakcje}}} \overline{\overline{\{ABC \dots\}}} + \dots + \sum_{\substack{\text{w pełni} \\ \text{skontraktowane}}} \overline{\overline{\overline{\{ABC \dots\}}}}$$

Kontrakcja, zwana też w języku polskim **zwiężeniem**, – to różnica pomiędzy

parą operatorów kreacji–anihilacji a jej iloczynem normalnym:

$$\begin{aligned}\overline{a_a^\dagger a_b} &= a_a^\dagger a_b - N(a_a^\dagger a_b) = a_a^\dagger a_b - a_a^\dagger a_b = 0 \\ \overline{a_a a_b^\dagger} &= a_a a_b^\dagger - N(a_a a_b^\dagger) = \delta_{ab} \\ \overline{b_i b_j^\dagger} &= b_i b_j^\dagger - N(b_i b_j^\dagger) = \delta_{ij}\end{aligned}$$

Kontrakcja operatorów może zatem przyjąć dwie wartości: jeden lub zero. Pierwsza z nich wystąpi tylko dla par $a_c a_c^\dagger$ oraz $b_i b_i^\dagger$, dla wszystkich pozostałych przypadków wartość kontrakcji wynosi zero. Pomijając symbole operatorowe a oraz b a pozostawiając tylko indeksy możemy niezerowe pary zapisać jako: cc^\dagger i $i^\dagger i$ (operator i^\dagger anihiluje dziurę na poziomie i a operator i kreuje dziurę tamże czyli $b_i b_i^\dagger = i^\dagger i$). Należy pamiętać, że wpisanie jedynek w miejsce kontraktowanych operatorów w ciągu operatorów kreacji–anihilacji jest dopuszczalne wtedy, kiedy kontraktowane operatory znajdują się w pozycji sąsiedniej, jeżeli nie — należy je przestawić, pamiętając o zmianie znaku wyrażenia przy nieparzystej liczbie przestawień.

1.2.5 Rachunek zaburzeń Möllera-Plesseta

Rachunek zaburzeń Möllera–Plesseta jest jednym z wariantów rachunku zaburzeń Rayleigha-Schrödingera. Jest on zdefiniowany przez wybór operatora H_0 i operatora V , patrz równanie (1.1). Istotą tego podejścia jest przyjęcie za operator zerowego rzędu H_0 sumy operatorów Focka zdefiniowanych w części pierwszej. Aby uchronić Czytelnika przed kłopotliwym sięganiem do wcześniejszych rozdziałów przytoczę najważniejsze równania charakteryzujące metodę Hartree-Focka.

Operator Focka $h(i)$ jest zapisywany zwykle w postaci sumy dwóch składników:

$$h(i) = h_o(i) + f(i) \quad (1.85)$$

z których pierwszy reprezentuje energię kinetyczną i energię oddziaływania z jądrami atomowymi:

$$h_o(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (1.86)$$

natomiast składnik $f(i)$ jest dany wyrażeniem:

$$f(i) = \sum_{q=1}^N (J_q(i) - K_q(i)) \quad (1.87)$$

gdzie $J_q(i)$ – jest operatorem kulombowskim a $K_q(i)$ – operatorem wymiennym. Równania Hartree-Focka możemy zapisać jako

$$h(i)\psi_r(i) = e_r\psi_r(i) \quad (1.88)$$

Zgodnie ze stwierdzeniem podanym kilka linijek powyżej operator H_0 przyjmuje postać:

$$H_0 = \sum_i^N h(i) \quad (1.89)$$

natomiast operator zaburzenia w rachunku MP stanowi różnicę między hamiltonianem pełnym H , który, przypomnijmy, przyjmuje postać

$$H = \sum_i^N h_0(i) + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.90)$$

a operatorem H_0 . Wobec powyższego operator V jest równy

$$V = H - H_0 \quad (1.91)$$

$$V = \sum_i^N h_0(i) + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N h_0(i) - \sum_i^N f(i) \quad (1.92)$$

$$V = \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N f(i) = V_2 + V_1 \quad (1.93)$$

$$(1.94)$$

Zapisanie podziału Möllera–Plesseta w tradycyjnej notacji, tzn. bez udziału operatorów kreacji-anihilacji, pozwoliło Czytelnikowi, mamy nadzieję, lepiej zrozumieć naturę operatora zaburzenia MP, reprezentującego fluktuację gęstości elektronowej w relacji do średniej.

Operator zaburzenia MP możemy również zdefiniować korzystając z języka drugiej kwantyzacji. W tym celu wprowadzimy zapis operatorów w porządku normalnym. Standardowy operator dwuelektronowy zapisujemy jako, porównaj równanie (1.78):

$$V_2 = \frac{1}{4} \sum_{rstu} \langle rs || tu \rangle r^\dagger s^\dagger ut \quad (1.95)$$

Zastosowanie do powyższego operatora twierdzenia Wicka daje

$$\begin{aligned} V_2 &= \frac{1}{4} \sum_{rstu} \langle rs || tu \rangle N(r^\dagger s^\dagger ut) \\ &+ \sum_{rs} \sum_k \langle rk || sk \rangle N(r^\dagger s) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle \end{aligned} \quad (1.96)$$

W powyższej relacji pierwszy składnik został otrzymany wprowadzając porządek normalny bez kontrakcji, drugi — stosując jedną kontrakcję na cztery sposoby prowadzące do tej samej wartości, w związku z czym znosi się współczynnik $\frac{1}{4}$, i wreszcie

ostatnia suma (ze współczynnikiem $\frac{1}{2}$) reprezentuje wyraz w pełni skontraktowany (dwie kontrakcje na dwa sposoby).

Również drugi składnik operatora zaburzenia MP możemy zapisać w formalizmie operatorów kreacji–anihilacji:

$$V_1 = - \sum_{rs} \langle r|f|s \rangle r^\dagger s \quad (1.97)$$

by następnie zastosować do V_1 twierdzenie Wicka

$$V_1 = - \sum_{rs} \langle r|f|s \rangle N(r^\dagger s) - \sum_i \langle i|f|i \rangle \quad (1.98)$$

Pełny operator zaburzenia w rachunku MP może więc być zapisany jako:

$$\begin{aligned} V &= V_2 + V_1 \quad (1.99) \\ V &= \frac{1}{4} \sum_{rstu} \langle rs||tu \rangle N(r^\dagger s^\dagger ut) \\ &+ \sum_{rs} \sum_k \langle rk||sk \rangle N(r^\dagger s) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij||ij \rangle \\ &- \sum_{rs} \langle r|f|s \rangle N(r^\dagger s) - \sum_i \langle i|f|i \rangle \quad (1.100) \end{aligned}$$

Przegrupowując niektóre wyrazy możemy operator V zapisać jako:

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{4} \sum_{rstu} \langle rs||tu \rangle N(r^\dagger s^\dagger ut) \\ &+ \sum_{rs} \langle r||s \rangle N(r^\dagger s) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij||ij \rangle - \sum_i \langle i|f|i \rangle \quad (1.101) \end{aligned}$$

gdzie przez $\langle r||s \rangle$ oznaczyliśmy:

$$\langle r||s \rangle = \sum_k \langle rk||sk \rangle - \langle r|f|s \rangle$$

Jeżeli funkcje ψ_r, ψ_s, \dots zostały wyznaczone metodą Hartree–Focka to:

$$\langle r|f|s \rangle = \sum_k [\langle rk|sk \rangle - \langle rk|ks \rangle] = \sum_k \langle rk||sk \rangle \quad (1.102)$$

i w rezultacie:

$$\langle r||s \rangle = 0 \quad (1.103)$$

oraz

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{4} \sum_{rstu} \langle rs || tu \rangle N(r^\dagger s^\dagger ut) \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle \end{aligned} \quad (1.104)$$

Zatem jeżeli potencjał zastosowany do wygenerowania funkcji jednoelektronowych jest potencjałem Hartree-Focka to operator zaburzenia przyjmuje znacznie prostszą formę, daną równaniem (1.104). W przeciwnym razie operator V zawiera także część jednoelektronową, zgodnie z równaniem (1.101). W rachunku zaburzeń wygodnie jest posługiwać się operatorami zapisanymi w porządku normalnym. Dla stanów hartree-fockowskich operator ten przyjmuje postać

$$V_N = \frac{1}{4} \sum_{rstu} \langle rs || tu \rangle N(r^\dagger s^\dagger ut)$$

i zgodnie z równaniem (1.104) jest on równy

$$V_N = V - \langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle \quad (1.105)$$

Podobny zabieg, tzn. zapis w postaci normalnej, możemy także zastosować do operatora H_0 . Po skorzystaniu z twierdzenia Wicka otrzymujemy:

$$H_0 = \sum_r e_r N(r^\dagger r) + \sum_r e_r \overline{r^\dagger r} \quad (1.106)$$

a następnie

$$H_0 = H_N^0 + \sum_i e_i \overline{i^\dagger i} = H_N^0 + \sum_i e_i = H_N^0 + E_0^0 \quad (1.107)$$

gdzie

$$H_N^0 = \sum_r e_r N(r^\dagger r) \quad (1.108)$$

i

$$H_N^0 = H_0 - E_0^0 \quad (1.109)$$

Ponieważ energia Hartree-Focka:

$$E_{HF} = \sum_i e_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij || ij \rangle \quad (1.110)$$

tak więc normalną postać hamiltonianu możemy zapisać:

$$H_N = H - E_{HF} \quad (1.111)$$

natomiast

$$E_{HF} = \langle \Phi_0 | H_0 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle = E_0^0 + E^{(1)} \quad (1.112)$$

Jeżeli wprowadzimy operator zaburzenia w porządku normalnym wówczas pierwsza poprawka do energii wynosi:

$$E^{(1)} = 0 \quad (1.113)$$

ponieważ $E^{(1)} = \langle \Phi_0 | V_N | \Phi_0 \rangle = 0$.

Gdy podziałamy operatorem H_N na funkcję Ψ_0 otrzymamy:

$$\begin{aligned} H_N \Psi_0 &= (H - E_{HF}) \Psi_0 = H \Psi_0 - E_{HF} \Psi_0 \\ &= E_0 \Psi_0 - E_{HF} \Psi_0 = (E_0 - E_{HF}) \Psi_0 \end{aligned} \quad (1.114)$$

czyli

$$H_N \Psi_0 = \Delta E_0 \Psi_0 \quad (1.115)$$

gdzie ΔE_r to różnica pomiędzy energią dokładną a energią Hartree–Focka czyli jest to **energia korelacji elektronowej**.

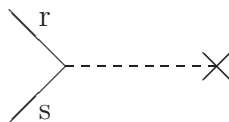
Powtórzmy raz jeszcze, że podział Möllera–Plesseta jest to zabieg umożliwiający potraktowanie operatora Hartree–Focka jako hamiltonianu niezaburzonego, a operatorem zaburzenia będzie w tym przypadku operator odpowiedzialny za efekty korelacyjne.

1.2.6 Formalizm diagramatyczny

Przekształceń wyrażeń operatorowych dokonuje się na podstawie reguł komutacji operatorów kreacji–anihilacji lub — wygodniej — na podstawie twierdzenia Wicka. Jednakże cała przewaga formalizmu drugiej kwantyzacji uwidacznia się dopiero po wprowadzeniu formalizmu diagramatycznego. W niniejszym punkcie podam definicję elementarnych wyrażeń diagramatycznych [6, 7, 9].

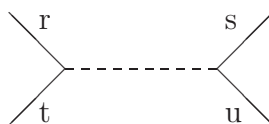
- Każdej całce przypisujemy poziomą linię przerywaną, którą nazwiemy wierzchołkiem. Całkom jednoelektronowym przypisujemy wierzchołek (zakończony x), z którym związane są dwie linie:

\langle linia wychodząca|operator|linia wchodząca \rangle



z całkami dwuelektronowymi związane są cztery linie:

\langle lewa wychodząca, prawa wychodząca||lewa wchodząca, prawa wchodząca \rangle



- Operatorom dziurowym odpowiadają strzałki skierowane w dół, a operatorom cząstkowym – do góry.
- Operatorom kreacji przypisujemy linie nad wierzchołkiem, operatorom anihilacji – linie pod wierzchołkiem.
- Liczba linii wchodzących do wierzchołka jest równa liczbie linii wychodzących z wierzchołka.
- Sumowanie odbywa się po wskaźnikach w odpowiednich przedziałach zmienności.
- Każdej kontrakcji odpowiada w diagramie połączenie linii.
- Będziemy stosować podobną konwencję indeksową (jak przy opisie II kwantyzacji):

r, s, t, u, \dots – wskaźniki przebiegające poziomo dowolne;
 i, j, k, l, \dots – wskaźniki przebiegające poziomo dziurowe;
 a, b, c, d, \dots – wskaźniki przebiegające poziomo cząstkowe.

- Znak w diagramie określa się jako $(-1)^{h+l}$, gdzie:
 h – liczba linii dziurowych, tzn. linii biegnących w dół lub linii łączących koniec lub końce tego samego wierzchołka;
 l – liczba zamkniętych pętli.

- Diagramom antysymetryzowanym przyporządkowuje się czynnik $(\frac{1}{2})^m$, gdzie m jest liczbą par linii równoważnych. Przez parę linii równoważnych rozumie się dwie linie łączące te same wertyksy i biegnące w tym samym kierunku.
- Aby zachować pełną antysymetryczność amplitud należy wyrażenia algebraiczne, przypisane odpowiednim diagramom antysymetryzowanym, poprzedzić operatorem permutacji, który permutuje linie otwarte na wszystkie możliwe sposoby, $\sum_P (-1)^P P$.

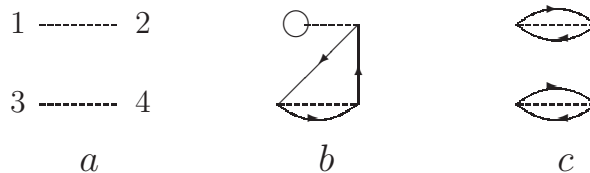
Mianowniki określamy następująco: każdej parze sąsiednich wertyksów przypisujemy jeden mianownik. Każdy mianownik określa się zgodnie z regułą, która mówi, że gdy pomiędzy wertyksami poprowadzimy linię poziomą to wszystkie przecinane linie skierowane do góry dają wkład do mianownika równy energii orbitalnej wziętej ze znakiem ujemnym, a linie biegnące do dołu dają wkład równy energii orbitalnej ze znakiem dodatnim.

$$D = \sum_{\downarrow} e_i - \sum_{\uparrow} e_a$$

gdzie i, j, k, \dots to indeksy linii skierowanych w dół a a, b, c, \dots oznaczają linie skierowane w górę. Mianownik wyrażenia w n -tym rzędzie jest więc iloczynem $(n-1)$ czynników.

1.2.7 Zastosowanie metod diagramatycznych w rachunku perturbacyjnym

Ogólna liczba diagramów w n -tym rzędzie jakie formalnie możemy skonstruować wynosi $(2n)!$, (np. dla rzędu pierwszego – dwa diagramy, dla drugiego – 24, dla trzeciego – 720 itd), a więc jest równa liczbie permutacji $2n$ obiektów. Z tego wynika, np. że każdej permutacji $2n$ liczb odpowiada jeden diagram. Pokażemy, że tak jest na przykładzie drugiego rzędu. Na rysunku znajdują się dwie poziome przerywane linie, reprezentujące dwa wertyksy w diagramie drugiego rzędu, których końce zostały ponumerowane liczbami od 1 do 4 (patrz poniższy rys. *a*).



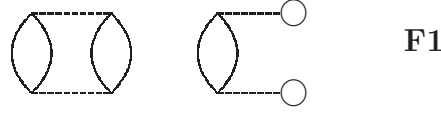
Permutacji $n_1 n_2 n_3 n_4$ przyporządkujemy diagram, w którym cztery obecne w diagramie linie łączą: punkt 1 z n_1 , punkt 2 z n_2 , punkt 3 z n_3 , punkt 4 z n_4 . Np. permutacji (1342) przyporządkujemy diagram *b* (punkt 1 połączony z 1, punkt 2 z 3, punkt 3 z 4 i punkt 4 z 2), a np. permutacji (2143) diagram *c*. W liczbie $(2n)!$ zawarte są diagramy niezwiązane (tzn. składające się z dwóch lub więcej niepołączonych

fragmentów) oraz topologicznie równoważne. **Diagramy topologicznie równoważne** definiuje się jako te, które możemy przeprowadzić jeden w drugi poprzez przekształcenie topologiczne, tzn. obrót o 180° na jednym lub kilku werteksach. Obrót o 180° odpowiada w całce dwuelektronowej zamianie miejscami elektronów, tzn. całce $\langle rs|tu \rangle$ będzie odpowiadać całka $\langle sr|ut \rangle$, oczywiście, o tej samej wartości. Zatem wyrażenia algebraiczne odpowiadające diagramom topologicznie równoważnym są identyczne. W rachunku diagramatycznym będziemy więc generować wyłącznie diagramy topologicznie nierównoważne, które noszą nazwę **diagramów Goldstone’a**. Jednemu diagramowi Goldstone’a n -tego rzędu odpowiada 2^n diagramów topologicznie równoważnych, zatem pomijając diagramy topologicznie równoważne eliminujemy czynnik $(\frac{1}{2})^n$ pochodzący od operatora zaburzenia V . Jeżeli w diagramie występuje (pionowa) płaszczyzna symetrii to liczba diagramów topologicznie równoważnych wynosi 2^{n-1} i z diagramem Goldstone’a należy wtedy łączyć współczynnik $\frac{1}{2}$.

Spośród zbioru diagramów Goldstone’a możemy wybrać grupę tych diagramów, które można otrzymać wzajemnie z siebie przez zamianę linii wychodzących lub wchodzących do tego samego werteksu (jednego lub kilku). Algebraicznie odpowiada to przestawieniu niesprzężonych lub sprzężonych indeksów w całce odpowiadającej werteksowi, na którym dokonano zamiany linii. Jeżeli wybranemu diagramowi z grupy przypiszemy wyrażenie algebraiczne, w którym wszystkim werteksom przyporządkowano całki antysymetryzowane, to wyrażenie to będzie reprezentować sumę wszystkich diagramów Goldstone’a należących do grupy. Taki diagram nazywamy **diagramem antysymetryzowanym**. Zatem podsumowując: że zbioru $(2n)!$ diagramów jakie możemy wygenerować w n -tym rzędzie rachunku zaburzeń będą nas interesować tylko diagramy:

- diagramy związane (diagramy niezwiązane nie mają sensu fizycznego i można udowodnić tzw. twierdzenie o diagramach związanych (LDT - Linked Diagram Theorem), które mówi, że w rozwinięciu perturbacyjnym Rayleigha-Schrödingera pojawiają się tylko diagramy związane);
- takie, których nie można otrzymać jeden z drugiego przez obrót wokół dowolnych werteksów o 180° ;
- takie, których nie można otrzymać jeden z drugiego przez wzajemną zamianę linii wchodzących lub wychodzących na dowolnym (jednym lub więcej) werteksie.

Np. w drugim rzędzie spośród 24 diagramów wynikających ze wzoru $(2n)!$, powyższe kryterium spełniają tylko dwa diagramy przedstawione poniżej:



Pokażemy, że powyższe wyrażenie jest identyczne z tym, wynikającym z rachunku RSPT.

Wyraz główny n – tego rzędu w metodzie RSPT jest postaci:

$$E^{(n)} = \langle \Phi_0 | V \underbrace{R_0 V \dots R_0 V}_{(n-1)R_0 V} | \Phi_0 \rangle \quad (1.116)$$

gdzie R_0 jest tzw. rezolwentą zredukowaną określoną wzorem:

$$R_0 = \frac{Q}{E_0^0 - H_0} = \sum_{A \neq 0} \frac{|\Phi_A\rangle \langle \Phi_A|}{E_0^0 - E_A^0} \quad (1.117)$$

kładąc $V = \frac{1}{2} \sum_{rstu} \langle rs|tu\rangle r^\dagger s^\dagger ut$ mamy:

$$E^{(1)} = \langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{ij} (\langle ij|ij\rangle - \langle ij|ji\rangle) \quad (1.118)$$

$$E^{(2)} = \langle \Phi_0 | V R_0 V | \Phi_0 \rangle \quad (1.119)$$

Następnie korzystając z reguł Slatera-Condona (patrz Dodatek, [1]) równanie (1.119) przybiera teraz postać:

$$E^{(2)} = \sum_{ia} \frac{\langle \Phi_0 | V | \Phi_i^a \rangle \langle \Phi_i^a | V | \Phi_0 \rangle}{E_0^0 - E_i^a} + \sum_{ijab} \frac{\langle \Phi_0 | V | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | V | \Phi_0 \rangle}{E_0^0 - E_{ij}^{ab}} \quad (1.120)$$

gdzie:

$$E_0^0 - E_i^a = \sum_{k=1}^N e_k - \left(\sum_{k \neq i} e_k + e_a \right) = e_i - e_a \quad (1.121)$$

$$E_0^0 - E_{ij}^{ab} = \sum_{k=1}^N e_k - \left(\sum_{k \neq ij} e_k + e_a + e_b \right) = e_i + e_j - e_a - e_b \quad (1.122)$$

$$\langle \Phi_0 | V | \Phi_i^a \rangle = \sum_k (\langle ik|ak\rangle - \langle ik|ka\rangle) \quad (1.123)$$

$$\langle \Phi_0 | V | \Phi_{ij}^{ab} \rangle = \frac{1}{2} (\langle ij|ab\rangle - \langle ij|ba\rangle) \quad (1.124)$$

czyli:

$$E^{(2)} = \sum_{ia} \frac{(\sum_k (\langle ik|ak\rangle - \langle ik|ka\rangle))(\sum_l (\langle al|il\rangle - \langle al|li\rangle))}{e_i - e_a} \quad (1.125)$$

$$+ \frac{1}{4} \sum_{ijab} \frac{(\langle ij|ab\rangle - \langle ij|ba\rangle)(\langle ab|ij\rangle - \langle ab|ji\rangle)}{e_i + e_j - e_a - e_b} \quad (1.126)$$

$$= \sum_{iakl} \frac{\langle ik|ak\rangle \langle al|il\rangle}{e_i - e_a} - \sum_{iakl} \frac{\langle ik|ak\rangle \langle al|li\rangle}{e_i - e_a} \quad (1.127)$$

$$- \sum_{iakl} \frac{\langle ik|ka\rangle \langle al|il\rangle}{e_i - e_a} + \sum_{iakl} \frac{\langle ik|ka\rangle \langle al|li\rangle}{e_i - e_a} \quad (1.128)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{ijab} \frac{\langle ij|ab\rangle \langle ab|ij\rangle}{e_i + e_j - e_a - e_b} - \frac{1}{2} \sum_{ijab} \frac{\langle ij|ab\rangle \langle ab|ji\rangle}{e_i + e_j - e_a - e_b} \quad (1.129)$$

Równoważnie wyrażenie to (1.127-1.129) możemy zapisać

$$E^{(2)} = \sum_{iakl} \frac{\langle ik||ak\rangle \langle al||il\rangle}{e_i - e_a} + \frac{1}{4} \sum_{ijab} \frac{\langle ij||ab\rangle \langle ab||ij\rangle}{e_i + e_j - e_a - e_b} \quad (1.130)$$

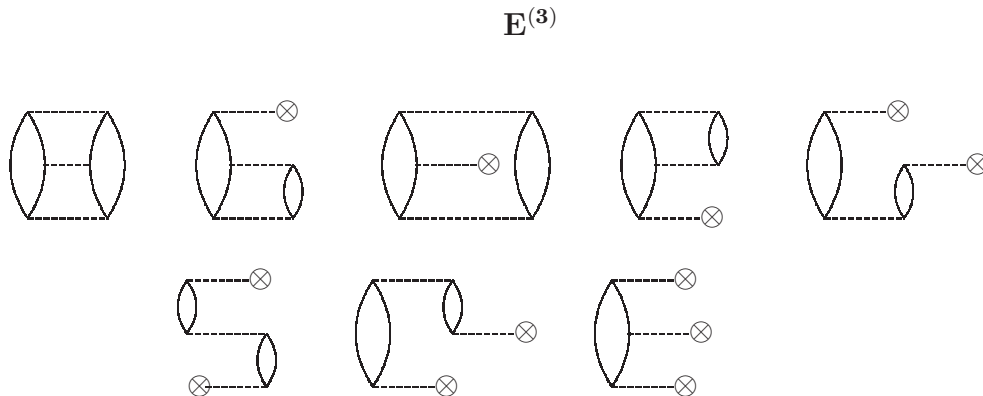
co diagramatycznie zaprezentowane jest na F1.

Podział hamiltonianu zgodnie z formułą Möllera–Plesseta, a ponadto wprowadzenie operatorów w postaci normalnej, zwalnia z konieczności rozważania kontrakcji w obrębie operatora V_N (nie możemy bowiem wewnątrz przeprowadzić żadnej niezerowej kontrakcji - z definicji iloczynu normalnego), co w języku diagramatycznym oznacza, iż pomijamy wszystkie diagramy, w których połączono dwie linie należące do tego samego werteksu.

Tak więc uzyskujemy wkłady do energii, które w postaci diagramatycznej (w formalizmie diagramów szkieletowych) dla drugiego i trzeciego rzędu prezentują się następująco:

$\mathbf{E}^{(2)}$





Rozważając wyższe rzędy, np. czwarty mamy 39 diagramów antysymetryzowanych dla stanu HF; dla stanu niehartree-fockowskiego mamy jeszcze dodatkowo 162 diagramy (czyli sumarycznie 201). W piątym rzędzie mamy 4704 diagramy w tym dla stanu HF – 840 [9].

1.3 Metoda sprzężonych klasterów

Funkcja falowa Ψ_0 (opisująca stan podstawowy) w metodzie sprzężonych klasterów CC [10, 11] dana jest przez następujące wyrażenie:

$$\Psi_0 = e^T \Phi_0 \quad (1.131)$$

gdzie Φ_0 jest pewną funkcją referencyjną, najczęściej będzie to funkcja wyznaczona metodą Hartree-Focka. Operator T , generujący wzbudzenia elektronowe, definiujemy jako

$$T = T_1 + T_2 + T_3 \dots + T_N \quad (1.132)$$

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:

$$T_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{ij\dots ab\dots} t_{ij\dots}^{ab\dots} a^\dagger b^\dagger \dots ji \quad (1.133)$$

Symbole $a^\dagger, b^\dagger, \dots, (i, j, \dots)$ oznaczają operatory kreacji (anihilacji) elektronów na poziomach $a, b, \dots, (i, j, \dots)$. Przyjmujemy standardową konwencję indeksową opisaną w punkcie 2.2.4. Zatem np. pierwsze trzy składniki operatora T będą miały

postać:

$$T = \sum_{ia} t_i^a a^\dagger i + \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} a^\dagger b^\dagger j i + \frac{1}{36} \sum_{ijkabc} t_{ijk}^{abc} a^\dagger b^\dagger c^\dagger k j i \quad (1.134)$$

Zakładamy, że współczynniki (“amplitudy”), $t_{ij}^{ab}, t_{ijk}^{abc}$, etc. są antysymetryzowane tzn.:

$$t_{ij}^{ab} = -t_{ij}^{ba} = -t_{ji}^{ab} = t_{ji}^{ba} \quad (1.135)$$

$$t_{ijk}^{abc} = -t_{ijk}^{bac} = -t_{jik}^{abc} = t_{jik}^{bac} = t_{ijk}^{cab} = \dots \quad (1.136)$$

Założenie o antysymetryczności amplitud upraszcza obliczenia, ponieważ dla danego zestawu indeksów: np. a, b, i, j , będziemy mieć - z dokładnością co do znaku - tylko jedną wartość amplitudy. Ponadto element macierzy dla operatora T_n wzięty dla konfiguracji n -krotnie wzbudzonej i funkcji referencyjnej przyjmuje prostą postać. Pokażmy to na przykładzie operatora T_n

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{ij}^{ab} | T_2 | \Phi_0 \rangle &= \frac{1}{4} \langle \Phi_{ij}^{ab} | t_{ij}^{ab} a^\dagger b^\dagger j i + t_{ji}^{ab} a^\dagger b^\dagger i j + t_{ij}^{ba} b^\dagger a^\dagger j i + t_{ji}^{ba} b^\dagger a^\dagger i j | \Phi_0 \rangle \\ &= \frac{1}{4} (t_{ij}^{ab} - t_{ij}^{ba} - t_{ji}^{ab} + t_{ji}^{ba}) \\ &= t_{ij}^{ab} \end{aligned} \quad (1.137)$$

Pod działaniem operatorów T_n na funkcję referencyjną powstaje kombinacja liniowa konfiguracji wzbudzonych, np.:

$$T_1 \Phi_0 = \sum_{ia} t_i^a \Phi_i^a \quad (1.138)$$

Czytelnika może niepokoić fakt umieszczenia operatora T w wykładniku i możliwe kłopoty z działaniem operatora e^T na funkcje. Trudności są tylko pozorne, wyjściem z tej sytuacji jest rozwinięcie operatora e^T w szereg:

$$e^T = 1 + T + \frac{1}{2} T^2 + \frac{1}{6} T^3 + \dots \quad (1.139)$$

Wówczas:

$$\Psi_0 = (1 + T_1 + T_2 + \dots + \frac{1}{2} T_1^2 + T_1 T_2 + \frac{1}{2} T_2^2 + \dots + \frac{1}{6} T_1^3 + \dots) \Phi_0 \quad (1.140)$$

Operatory T ze sobą komutują (!) ponieważ zbudowane są wyłącznie z operatorów kreacji (w sensie cząstkowo–dziurowym). Ponieważ zbudowane są z par zatem nie antykomutują lecz komutują. Ponieważ operatory klasterowe są operatorami wzbudzeń

elektronowych, zatem rozwinięcie klasterowe jest (w analogii do CI) rozwinięciem funkcji Ψ_0 na konfiguracje wzbudzone Φ_A :

$$\begin{aligned} \Psi_0 = & \Phi_0 + \sum_{a,i} t_i^a \Phi_i^a + \sum_{a,b,i,j,a>b,i>j} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^{ab} + t_j^{ab} t_i^a) \Phi_{ij}^{ab} + \\ & \sum_{a,b,c,i,j,k,i>j>k,a>b>c} (t_{ijk}^{abc} + t_{ij}^{ab} t_k^c \dots) \Phi_{ijk}^{abc} + \dots \end{aligned} \quad (1.141)$$

Wprowadzamy rozwinięcie klasterowe do równania Schrödingera, równanie (1.115):

$$H_N e^T \Phi_0 = \Delta E_0 e^T \Phi_0 \quad (1.142)$$

Dokonujemy rzutowania na wektor Φ_0

$$\langle \Phi_0 | H_N e^T \Phi_0 \rangle = \Delta E_0 \quad (1.143)$$

$$\underbrace{\langle \Phi_0 | H_N^o e^T \Phi_0 \rangle}_0 + \langle \Phi_0 | V_N e^T \Phi_0 \rangle = \Delta E_0 \quad (1.144)$$

Ponieważ, jak zaznaczono, pierwszy składnik w ostatnim równaniu jest równy zeru, zatem ostateczne wyrażenie na energię korelacji w metodzie sprzężonych klasterów przyjmuje postać:

$$\Delta E_0 = \langle \Phi_0 | V_N e^T \Phi_0 \rangle \quad (1.145)$$

Pojęcie rzutowania (projekcji) występuje w teorii przestrzeni wektorowych: rzutując funkcję Ψ na Φ tworzymy iloczyn skalarny s funkcji (“wektorów”) Ψ i Φ :

$$s = \langle \Phi | \Psi \rangle \quad (1.146)$$

Jeżeli w dalszych rozważaniach będzie mowa o rzutowaniu, np. równania na wskazaną funkcję będzie to oznaczać lewostronne przemnożenie obu stron równania przez tę funkcję i całkowanie po wszystkich zmiennych.

Założmy, że $\langle r || s \rangle = 0$, tzn.

$$V_N = \frac{1}{4} \sum_{rstu} \langle rs || tu \rangle N(r^\dagger s^\dagger ut) \quad (1.147)$$

Stosujemy do równania na ΔE_0 twierdzenie Wicka:

$$\begin{aligned} V_N e^T = & \frac{1}{4} \sum_{rstu} \langle rs || tu \rangle N(r^\dagger s^\dagger ut) [1 + \sum_{ai} t_i^a a^\dagger i + \frac{1}{4} \sum_{a,b,i,j} t_{ij}^{ab} a^\dagger b^\dagger ji + \dots \\ & + \frac{1}{2} \sum_{a,b,i,j} t_i^a t_j^{ab} a^\dagger i b^\dagger j + \dots] \end{aligned} \quad (1.148)$$

W pełni skonstruktowane człony są możliwe tylko dla składników:

$$\begin{aligned} V_N e^T &= \frac{1}{4} \frac{1}{4} \sum_{rstu, abij} \langle rs || tu \rangle t_{ij}^{ab} N(r^\dagger s^\dagger ut) a^\dagger b^\dagger ji \\ &+ \frac{1}{4} \frac{1}{2} \sum_{rstu, abij} \langle rs || tu \rangle t_i^a t_j^b N(r^\dagger s^\dagger ut) a^\dagger i b^\dagger j \end{aligned} \quad (1.149)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{16} \sum_{abij} t_{ij}^{ab} (\langle ij || ab \rangle - \langle ij || ba \rangle - \langle ji || ab \rangle + \langle ji || ba \rangle) \\ &+ \frac{1}{8} \sum_{abij} t_i^a t_j^b (\langle ij || ab \rangle - \langle ij || ba \rangle - \langle ji || ab \rangle + \langle ji || ba \rangle) \\ &= \frac{1}{4} \sum_{abij} \langle ij || ab \rangle t_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{abij} \langle ij || ab \rangle t_i^a t_j^b \\ &= \sum_{a>b, i>j} \langle ij || ab \rangle (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_j^a t_i^b) \end{aligned} \quad (1.150)$$

czyli:

$$\Delta E = \sum_{abij} \left(\frac{1}{4} \langle ij || ab \rangle t_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} \langle ij || ab \rangle t_i^a t_j^b \right) \quad (1.151)$$

1.3.1 Równania metody sprzężonych klasterów

Równania na amplitudy klasterowe obecne w operatorach T_1, T_2, \dots, T_n , otrzymuje się dokonując rzutowania równania Schrödingera (1.142) odpowiednio na konfiguracje jednokrotnie, dwukrotnie, \dots , n -krotnie wzbudzone, co ogólnie zapisujemy jako:

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | H_N e^T | \Phi_0 \rangle = \Delta E_0 \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | e^T \Phi_0 \rangle \quad (1.152)$$

Poniżej zajmiemy się wyprowadzeniem wyrażeń na składniki występujące w równaniu na amplitudy operatora T_1 :

- Równania wyznaczające amplitudy t_i^a (równanie na T_1 , równanie S).

Dla wygody i łatwiejszego zapisu równań zakładamy, że hamiltonian możemy podzielić na operator zerowego rzędu i operator zaburzenia, patrz równanie (1.1), przy czym zabieg ten nie jest konieczny, równania CC można także wyprowadzić bez tego podziału. Rzutujemy równanie Schrödingera (1.142) na wektory Φ_i^a :

$$\langle \Phi_i^a | H_N e^T | \Phi_0 \rangle = \Delta E_0 \langle \Phi_i^a | e^T \Phi_0 \rangle \quad (1.153)$$

a po wprowadzeniu podziału zostawiamy na lewej stronie równania tylko składnik zawierający H_0

$$\langle \Phi_i^a | H_0^N e^T | \Phi_0 \rangle = \Delta E_0 \langle \Phi_i^a | e^T | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_i^a | V_N e^T | \Phi_0 \rangle \quad (1.154)$$

Rozważmy najpierw wyrażenie po lewej stronie, pamiętając, że $H_0^N = \sum_r e_r N(r^\dagger r)$ oraz, że sekwencja operatorów kreacji–anihilacji w porządku normalnym działając na funkcję referencyjną Φ_0 (próżnia Fermiego) daje wynik zerowy czyli że $N(r^\dagger r)\Phi_0 = 0$. Mamy więc:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i^a | H_0^N e^T | \Phi_0 \rangle &= \\ \sum_r e_r \langle \Phi_i^a | N(r^\dagger r) (1 + T + \frac{1}{2} T^2 + \dots) | \Phi_0 \rangle &= \\ \sum_{rdl} e_r t_l^d \langle \Phi_i^a | N(r^\dagger r) d^\dagger l | \Phi_0 \rangle & \end{aligned} \quad (1.155)$$

Przypomnijmy, że wszystkie operatory drugiej kwantyzacji pochodzące z operatorów klasterowych są **operatorami kreacji**, a jedyny operator anihilacji w powyższym wyrażeniu zawarty jest w czynniku $N(r^\dagger r)$. Ponieważ wszystkie składniki rozwinięcia wynikające z zastosowania twierdzenia Wicka występują w porządku normalnym, zatem w zetknięciu z wektorem próżni Fermiego Φ_0 , niezerowy wynik mogą dać wyłącznie te składniki, które nie zawierają operatorów anihilacji, a więc te z jedną kontrakcją (która eliminuje anihilator z H_0^N). Otrzymamy więc:

$$\langle \Phi_i^a | H_0^N e^T | \Phi_0 \rangle = \quad (1.156)$$

$$\begin{aligned} \sum_{rdl} e_r t_l^d \langle \Phi_i^a | \overline{N(r^\dagger r) d^\dagger l} | \Phi_0 \rangle + \sum_{rdl} e_r t_l^d \langle \Phi_i^a | N(r^\dagger r) \overline{d^\dagger l} | \Phi_0 \rangle &= \\ -e_i t_i^a + e_a t_i^a = t_i^a (e_a - e_i) & \end{aligned} \quad (1.157)$$

W powyższych równaniach uwzględniliśmy fakt, że wektorem bra jest wektor Φ_i^a zatem rezultatem działania na Φ_0 operatorów kreacji pozostałych po kontrakcji może być tylko wektor Φ_i^a i w konsekwencji $\langle \Phi_i^a | \Phi_i^a \rangle = 1$. Zauważmy, że z sumy potrójnej po indeksach r, d, l otrzymaliśmy jeden składnik z indeksami zdefiniowanymi przez lewostronny wektor rzutowania.

Drugi składnik równania (1.154) (pierwszy po stronie prawej) jest znacznie prostszy. Z rozwinięcia operatora e^T wybieramy tylko wyraz $t_i^a a^\dagger i$, który w działaniu na Φ_0 da wynik $t_i^a \Phi_i^a$. Otrzymamy więc:

$$\Delta E_0 \langle \Phi_i^a | e^T | \Phi_0 \rangle = \Delta E_0 t_i^a \quad (1.158)$$

Najbardziej skomplikowany element wyprowadzenia równań CC związany jest z trzecim składnikiem relacji (1.154) (drugim po stronie prawej). Podobnie jak poprzednio, podstawą manipulacji algebraicznych jest twierdzenie Wicka stosowane do

operatora V_N , łączonego z kolejnymi wyrazami rozwinięcia e^T . Obowiązuje zasada analogiczna jak w przypadku pozostałych dwóch składników równania (1.154), tzn. po zrealizowaniu koniecznych kontrakcji w wyrażeniu podcałkowym powinny pozostać dwa operatory kreacji zdolne do wygenerowania funkcji Φ_i^a w działaniu na próżnię Fermiego Φ_o . Przypomnijmy, że stosując twierdzenie Wicka nie otrzymamy niezerowych kontrakcji w obrębie operatora V_N (porządek normalny) ani w obrębie operatorów T_n i ich iloczynów (wyłącznie operatory kreacji). Niezerowe wkłady otrzymamy tylko poprzez kontrakcje pomiędzy anihilatorami operatora V_N i składnikami zawierającymi operatory T . Fakt, że w operatorze V_N mamy tylko cztery operatory (zatem co najwyżej cztery anihilatory) oznacza, że można przeprowadzić maksymalnie cztery kontrakcje pomiędzy V_N i T . Pamiętając, że w wyniku mamy otrzymać konfigurację jednokrotnie wzbudzoną możemy od razu stwierdzić, że niezerowe wartości wyrażenia $\langle \Phi_i^a | V_N e^T | \Phi_o \rangle$ pojawią się tylko dla elementów rozwinięcia e^T zawierających nie więcej niż sześć operatorów kreacji i anihilacji. Poniżej przeanalizujemy dokładniej osiem wybranych składników, w tym dwa dające wkład zerowy.

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_i^a | V_N e^T | \Phi_0 \rangle &= \sum_{rstu} \frac{1}{4} \langle \Phi_i^a | N(r^\dagger s^\dagger ut) [\overbrace{1}^1 + \overbrace{T_1}^2 + \overbrace{T_2}^3 + \overbrace{T_3}^4 + \overbrace{T_4}^5 \\
&+ \overbrace{\frac{1}{2}T_1^2}^6 + \overbrace{T_1 T_2}^7 + \frac{1}{2}T_2^2 + \underline{T_1 T_3} + \dots \\
&+ \overbrace{\frac{1}{6}T_1^3}^8 + \underline{\frac{1}{2}T_1^2 T_2} + \dots] | \Phi_0 \rangle
\end{aligned} \tag{1.159}$$

I tak składnik oznaczony numerem 1, zawiera tylko operator V_N : gdzie:

$$1. \quad \langle \Phi_i^a | N(r^\dagger s^\dagger ut) | \Phi_0 \rangle = 0$$

Wartość powyższego elementu macierzowego jest równa zero, nie ma możliwości by działając na Φ_0 czterema operatorami w porządku normalnym uzyskać wzbudzenie jednokrotne.

W składniku drugim mamy sześć operatorów kreacji-anihilacji, cztery z nich zostają wyeliminowane przez przeprowadzenie dwóch kontrakcji, pozostałe generują wzbudzenie jednokrotne (do funkcji Φ_i^a).

$$\begin{aligned}
\mathbf{2.} \quad \sum_{dl, rstu} \frac{1}{4} \langle rs || tu \rangle t_l^d \langle \Phi_i^a | \overline{N(r^\dagger s^\dagger ut) d^\dagger l} | \Phi_0 \rangle &= - \sum_{dl} \frac{1}{4} \langle la || id \rangle t_l^d \\
&+ \\
\overline{N(r^\dagger s^\dagger ut) d^\dagger l} &= \frac{1}{4} \sum_{dl} \langle la || di \rangle t_l^d \\
&+ \\
\overline{N(r^\dagger s^\dagger ut) d^\dagger l} &= \frac{1}{4} \sum_{dl} \langle al || id \rangle t_l^d \\
&+ \\
\overline{N(r^\dagger s^\dagger ut) d^\dagger l} &= -\frac{1}{4} \sum_{dl} \langle al || di \rangle t_l^d \\
&----- \\
&= \underline{\underline{\sum_{\mathbf{dl}} \langle \mathbf{la} || \mathbf{di} \rangle \mathbf{t}_l^d}}
\end{aligned}$$

Zauważmy, że dwie kontrakcje mogą być przeprowadzone na cztery sposoby, za każdym razem otrzymujemy taką samą wartość elementu macierzowego, po dodaniu znosi się więc współczynnik $\frac{1}{4}$.

Kolejny składnik, nr 3, zawiera 8 operatorów kreacji–anihilacji, wynika z tego konieczność przeprowadzenia trzech kontrakcji (co skutkuje eliminacją 6 operatorów). Możemy je przeprowadzić na szesnaście sposobów podzielonych na dwie grupy: 3a i 3b.

$$\begin{aligned}
\mathbf{3a.} \quad \frac{1}{16} \sum_{ldkl, rstu} \langle rs || tu \rangle t_{kl}^{cd} \langle \Phi_i^a | \overline{N(r^\dagger s^\dagger ut) c^\dagger d^\dagger lk} | \Phi_0 \rangle &= \\
+ 7 \text{ składników} &= \\
&----- \\
&= \underline{\underline{\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{kld}} \langle \mathbf{kl} || \mathbf{ci} \rangle \mathbf{t}_{kl}^{ca}}}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{3b.} \quad \frac{1}{16} \sum_{cdkl, rstu} \langle rs || tu \rangle t_{kl}^{cd} \langle \Phi_i^a | \overline{N(r^\dagger s^\dagger ut) c^\dagger d^\dagger lk} | \Phi_0 \rangle &= \\
+ 7 \text{ składników} &= \\
&----- \\
&= \underline{\underline{\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{kcd}} \langle \mathbf{ka} || \mathbf{cd} \rangle \mathbf{t}_{ki}^{cd}}}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{6b.} \quad & \frac{1}{8} \sum_{cdkl,rstu} \langle rs||tu \rangle t_k^c t_l^d \langle \Phi_i^a | N(r^\dagger s^\dagger ut) c^\dagger k d^\dagger l | \Phi_0 \rangle = \\
& + 7 \text{ składników} = \\
& \text{-----} \\
& = - \sum_{cdk} \langle \mathbf{ka} || \mathbf{cd} \rangle t_k^c t_i^d
\end{aligned}$$

W rezultacie otrzymujemy dwa wkłady do równania bez żadnych współczynników (pierwotny współczynnik $\frac{1}{8}$ znosi się po dodaniu ośmiu jednakowych wyrażeń po kontrakcji).

Składnik nr 7 jest najbardziej skomplikowanym przypadkiem wśród wkładów do równania na T_1 . Przy sześciu operatorach kreacji wchodzących w skład iloczynu $T_1 T_2$, liczba kontrakcji skutkujących niezerową wartością całego wyrażenia wynosi 4, ale mogą być przeprowadzone na 36 sposobów. Zostały one podzielone na 4 grupy: 7a, 7b, 7c i 7d.

$$\begin{aligned}
\mathbf{7a.} \quad & \frac{1}{16} \sum_{cdeklm,rstu} \langle rs||tu \rangle t_{kl}^{cd} t_m^e \langle \Phi_i^a | N(r^\dagger s^\dagger ut) c^\dagger d^\dagger l k e^\dagger m | \Phi_0 \rangle = \\
& + 7 \text{ składników} = \\
& \text{-----} \\
& = - \frac{1}{2} \sum_{klce} \langle \mathbf{kl} || \mathbf{ce} \rangle t_{kl}^{ca} t_i^e
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{7b.} \quad & \frac{1}{16} \sum_{cdeklm,rstu} \langle rs||tu \rangle t_{kl}^{cd} t_m^e \langle \Phi_i^a | N(r^\dagger s^\dagger ut) c^\dagger d^\dagger l k e^\dagger m | \Phi_0 \rangle = \\
& + 7 \text{ składników} = \\
& \text{-----} \\
& = - \frac{1}{2} \sum_{kmcd} \langle \mathbf{km} || \mathbf{cd} \rangle t_{ki}^{cd} t_m^a
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
t_i^a(e_i - e_a) &= -\frac{\Delta E_0 t_i^a}{d_l} + \sum_{dl} \langle la || di \rangle t_l^d - \frac{1}{2} \sum_{kl} \langle kl || ci \rangle t_{kl}^{ca} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{kcd} \langle ka || cd \rangle t_{ki}^{cd} + \frac{1}{4} \sum_{klcd} \langle kl || cd \rangle t_{kli}^{cda} \\
&- \sum_{klc} \langle kl || ci \rangle t_k^c t_l^a + \sum_{cdk} \langle ka || cd \rangle t_k^c t_i^d \\
&- \frac{1}{2} \sum_{klce} \langle kl || ce \rangle t_{kl}^{ca} t_i^e - \frac{1}{2} \sum_{kmcd} \langle km || cd \rangle t_{ki}^{cd} t_m^a \\
&+ \sum_{kmce} \langle mk || ec \rangle t_{ki}^{ca} t_m^e + \frac{1}{4} \sum_{cdkl} \langle kl || cd \rangle t_{kl}^{cd} t_i^a \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{cdkl} \langle kl || cd \rangle t_k^c t_l^d t_i^a + \sum_{cdkm} \langle mk || cd \rangle t_k^e t_i^d t_m^a \quad (1.160)
\end{aligned}$$

Dla dalszego uproszczenia rozważanego równania zauważmy, że w miejsce ΔE_0 możemy wprowadzić wyrażenie (1.151) tzn.

$$\Delta E = \frac{1}{4} \sum_{cdkl} \langle kl || cd \rangle t_{kl}^{cd} + \frac{1}{2} \sum_{cdkl} \langle kl || cd \rangle t_k^c t_l^d$$

co dowodzi, że pierwszy wyraz ostatniego równania jest równy co do wartości, ale przeciwny co do znaku sumie pozostałych dwóch podkreślonych składników w powyższym równaniu (1.160).

Równanie na S przyjmuje zatem ostateczną formę jako:

$$\begin{aligned}
t_i^a &= \frac{1}{e_i - e_a} \left(\sum_{dl} \langle la || di \rangle t_l^d - \frac{1}{2} \sum_{kl} \langle kl || ci \rangle t_{kl}^{ca} \right. \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{kcd} \langle ka || cd \rangle t_{ki}^{cd} + \frac{1}{4} \sum_{klcd} \langle kl || cd \rangle t_{kli}^{cda} \\
&- \sum_{klc} \langle kl || ci \rangle t_k^c t_l^a + \sum_{cdk} \langle ka || cd \rangle t_k^c t_i^d \\
&- \frac{1}{2} \sum_{klce} \langle kl || ce \rangle t_{kl}^{ca} t_i^e - \frac{1}{2} \sum_{kmcd} \langle km || cd \rangle t_{ki}^{cd} t_m^a \\
&\left. + \sum_{kmce} \langle mk || ec \rangle t_{ki}^{ca} t_m^e + \sum_{cdkm} \langle mk || cd \rangle t_k^e t_i^d t_m^a \right) \quad (1.161)
\end{aligned}$$

W formie ogólnej powyższe nieliniowe równanie możemy zapisać jako

$$t_i^a = f(\underbrace{t_k^c, t_{kl}^{cd}, t_{klm}^{cde}}_{\text{nieznane}}, \underbrace{\langle rs || tu \rangle, e_k}_{\text{dane}})$$

gdzie zaznaczono, że amplitudy t_i^a są funkcją amplitud od T_1 do T_3 , całek dwuelektronowych oraz energii orbitalnych. W przypadku stanów niehartree-fockowskich są one zależne jeszcze od całek jednoelektronowych.

Jak widać z powyższej analizy wyprowadzenie równań na amplitudy klasterowe stosując język operatorów kreacji–anihilacji i posługując się twierdzeniem Wicka jest możliwe, ale dość żmudne. Dlatego w odniesieniu do równań na amplitudy dla operatorów T_2 , T_3 i T_4 ograniczymy się jedynie do zapisu ogólnego, natomiast pełne równania zostaną przedstawione dopiero po zastosowaniu formalizmu diagramatycznego.

- Równania wyznaczające amplitudy t_{ij}^{ab} (równanie na T_2 , równanie D).

Rzutujemy równanie Schrödingera (1.142) na Φ_{ij}^{ab} :

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | H_0^N e^T | \Phi_0 \rangle = \Delta E_0 \langle \Phi_{ij}^{ab} | e^T | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_{ij}^{ab} | V_N e^T | \Phi_0 \rangle$$

Podobnie jak dla amplitud t_i^a , najtrudniejszym do analizy składnikiem jest ten zawierający operator V_N . W poniższym rozwinięciu wyrazy dające niezerowe wkłady do równania są podkreślone:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{ij}^{ab} | V_N e^T | \Phi_0 \rangle &= \frac{1}{4} \sum_{rstu} \langle rs || tu \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | N(r^\dagger s^\dagger ut) \{ \underline{1} + \underline{T_1} + \underline{T_2} + \underline{T_3} + \underline{T_4} + \dots \\ &+ \frac{1}{2} \underline{T_1^2} + \underline{T_1 T_2} + \underline{T_1 T_3} + T_1 T_4 + \frac{1}{2} \underline{T_2^2} + T_2 T_3 + \dots \\ &+ \frac{1}{6} \underline{T_1^3} + \frac{1}{2} \underline{T_1^2 T_2} + T_1 T_2 T_3 + \dots \\ &+ \frac{1}{24} \underline{T_1^4} + \dots \} | \Phi_0 \rangle \end{aligned}$$

- Równania wyznaczające amplitudy t_{ijk}^{abc} (równanie na T_3 , równanie T).

Rzutujemy równanie Schrödingera (1.142) na Φ_{ijk}^{abc} :

$$\langle \Phi_{ijk}^{abc} | H_0^N e^T | \Phi_0 \rangle = \Delta E_0 \langle \Phi_{ijk}^{abc} | e^T | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_{ijk}^{abc} | V_N e^T | \Phi_0 \rangle$$

W podobny jak poprzednio sposób zaznaczamy wkłady wnoszące niezerowe wartości do równania na amplitudy operatora T_3 :

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_{ijk}^{abc} | V_N e^T | \Phi_0 \rangle &= \frac{1}{4} \sum_{rstu} \langle rs || tu \rangle \langle \Phi_{ijk}^{abc} | N(r^\dagger s^\dagger ut) \{ 1 + \underline{T}_1 + \underline{T}_2 + \underline{T}_3 + \underline{T}_4 + \underline{T}_5 + \dots \\
&+ \frac{1}{2} \underline{T}_1^2 + \underline{T}_1 \underline{T}_2 + \underline{T}_1 \underline{T}_3 + \underline{T}_1 \underline{T}_4 + T_1 T_5 + \frac{1}{2} \underline{T}_2^2 + \underline{T}_2 \underline{T}_3 + T_2 T_4 + \dots \\
&+ \frac{1}{6} \underline{T}_1^3 + \frac{1}{2} \underline{T}_1^2 \underline{T}_2 + \frac{1}{2} \underline{T}_1 \underline{T}_2^2 + \frac{1}{2} \underline{T}_1^2 \underline{T}_3 + T_1 T_2 T_3 + \dots \\
&+ \frac{1}{24} \underline{T}_1^4 + \frac{1}{6} \underline{T}_1^3 \underline{T}_2 + \dots \\
&+ \frac{1}{120} \underline{T}_1^5 + \dots \} | \Phi_0 \rangle
\end{aligned}$$

W ostatnim równaniu podkreślone zostały wszystkie wyrazy dające niezerowy wkład do równania na T_3 . Jednakże szereg z nich, mianowicie wszystkie wyrazy typu T_1^n , dają wkłady o charakterze niespójnym (będzie o tym mowa w następnych punktach), które wzajemnie się znoszą. W związku z tym rzeczywista liczba wyrazów rozwinięcia e^T , które dają trwały wkład do rozpatrywanego równania jest mniejsza.

Podobna sytuacja ma miejsce w równaniach na amplitudy operatora T_4 i wyższych.

- Równania wyznaczające amplitudy t_{ijkl}^{abcd} (równanie na T_4 , równanie Q).

Rzucujemy równanie Schrödingera (1.142) na Φ_{ijkl}^{abcd} .

$$\langle \Phi_{ijkl}^{abcd} | H_0^N e^T | \Phi_0 \rangle = \Delta E_0 \langle \Phi_{ijkl}^{abcd} | e^T | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_{ijkl}^{abcd} | V_N e^T | \Phi_0 \rangle$$

Podobnie jak we wcześniejszych równaniach zaznaczamy wkłady wnoszące niezerowe wartości do równania na amplitudy operatora T_4 :

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_{ijkl}^{abcd} | V_N e^T | \Phi_0 \rangle &= \frac{1}{4} \sum_{rstu} \langle rs || tu \rangle \langle \Phi_{ijkl}^{abcd} | N(r^\dagger s^\dagger ut) \{ 1 + T_1 + \underline{T}_2 + \underline{T}_3 + \underline{T}_4 + \underline{T}_5 + \underline{T}_6 + \dots \\
&+ \frac{1}{2} \underline{T}_1^2 + \underline{T}_1 \underline{T}_2 + \underline{T}_1 \underline{T}_3 + \underline{T}_1 \underline{T}_4 + \underline{T}_1 \underline{T}_5 + \frac{1}{2} \underline{T}_2^2 + \underline{T}_2 \underline{T}_3 + \underline{T}_2 \underline{T}_4 + \frac{1}{2} \underline{T}_3^2 + \dots \\
&+ \frac{1}{6} \underline{T}_1^3 + \frac{1}{2} \underline{T}_1^2 \underline{T}_2 + \frac{1}{2} \underline{T}_1 \underline{T}_2^2 + \frac{1}{2} \underline{T}_1^2 \underline{T}_3 + \frac{1}{2} \underline{T}_1^2 \underline{T}_4 + \underline{T}_1 \underline{T}_2 \underline{T}_3 + T_1 T_2 T_4 + \frac{1}{6} \underline{T}_2^3 + \dots \\
&+ \frac{1}{24} \underline{T}_1^4 + \frac{1}{6} \underline{T}_1^3 \underline{T}_2 + \frac{1}{6} \underline{T}_1^3 \underline{T}_3 + \frac{1}{6} \underline{T}_1^3 \underline{T}_4 + \frac{1}{6} \underline{T}_1^3 \underline{T}_5 + \frac{1}{4} \underline{T}_1^2 \underline{T}_2^2 + \dots \\
&+ \frac{1}{120} \underline{T}_1^5 + \dots \\
&+ \frac{1}{720} \underline{T}_1^6 + \dots \} | \Phi_0 \rangle
\end{aligned}$$

W przedstawionym powyżej równaniu wyłącznie niespójne wkłady są generowane przez wyrazy T_1^n ($n > 1$) oraz wyrazy $T_1^n T_2$. Porównując stopień złożoności równań

dla wyższych operatorów klasterowych z równaniem na T_1 widać, że algebraiczne generowanie równań zademonstrowane na początku tego podrozdziału na przykładzie równania S , staje się procedurą dość skomplikowaną. Jeżeli byłby to jedyny sposób wyprowadzania równań CC w oparciu o formalizm drugiej kwantyzacji, to wprowadzenie tego ostatniego mogłoby się wydawać mało uzasadnione. Oczywiście tak nie jest, formalizm operatorów kreacji–anihilacji nabiera niezwyklej skuteczności po przejściu na język diagramatyczny. Opiszemy to szczegółowo w następnym punkcie.

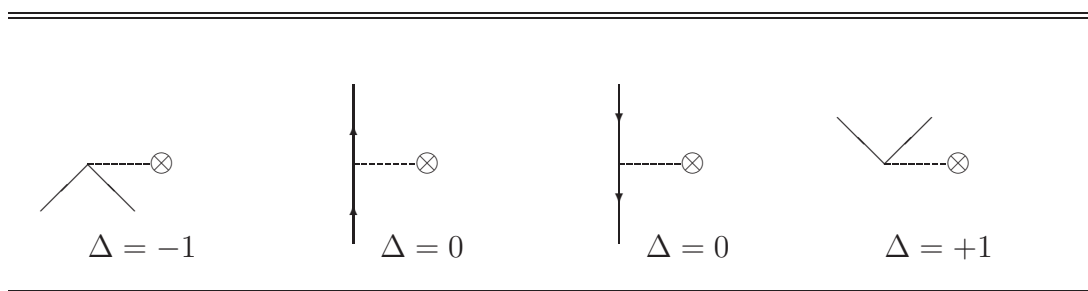
1.3.2 Diagramatyczna konstrukcja równań na amplitudy klasterowe

Najprostszą metodą generowania równań na amplitudy klasterowe w metodzie CC jest metoda diagramatyczna. W tym celu musimy określić graficzną formę operatorów klasterowych i ich iloczynów. Operator T_n w postaci diagramatycznej przedstawia się następująco:

$$\begin{aligned}
 T_1 &= \begin{array}{c} i \quad \quad a \\ \diagdown \quad \diagup \\ \hline \end{array} = \sum_{ia} t_i^a a^\dagger i \\
 T_2 &= \begin{array}{c} i \quad \quad a \quad \quad j \quad \quad b \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \hline \end{array} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} a^\dagger b^\dagger j i \\
 T_n &= \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \quad \quad \diagdown \quad \diagup \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \hline \dots \end{array} \\
 T_1 T_2 = T_2 T_1 &= \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \quad \quad \diagdown \quad \diagup \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \hline \end{array}
 \end{aligned}$$

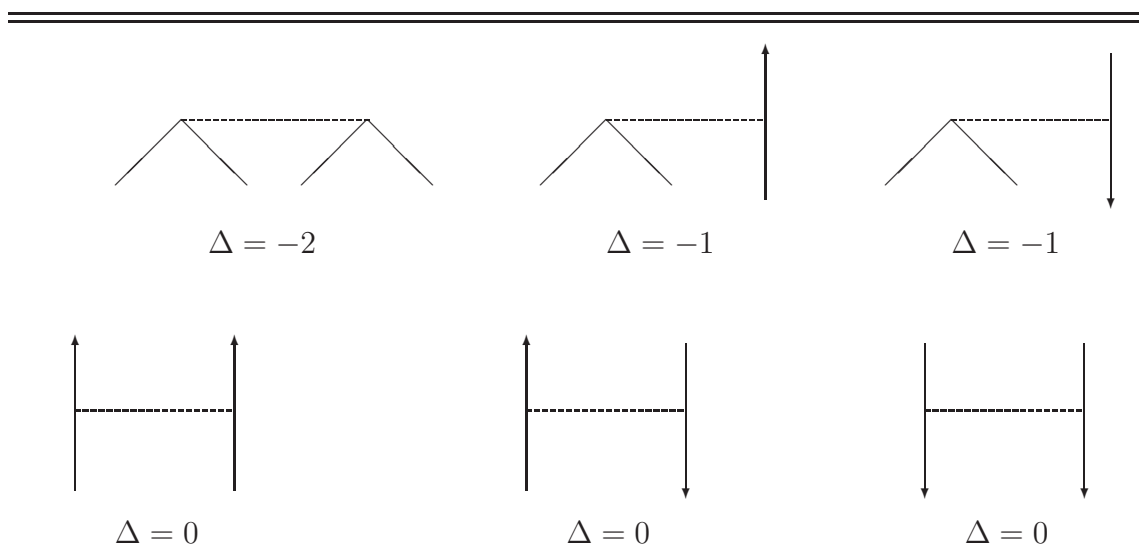
Podany powyżej zapis diagramatyczny dla iloczynu operatorów $T_1 T_2$ można łatwo uogólnić na dowolną potęgę operatorów.

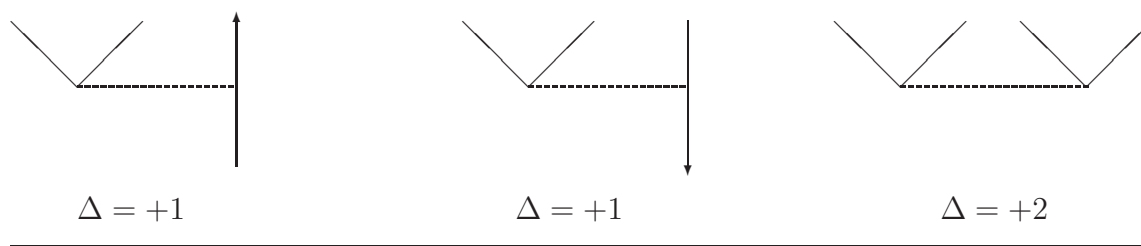
W poniższym wyprowadzeniu uwzględnimy także sytuację, kiedy funkcja referencyjna nie jest funkcją Hartree-Focka, wobec czego pojawia się także jednoelektronowy operator zaburzenia V_1^N . Jego możliwe formy diagramatyczne podaje poniższy rysunek.



Pod każdą z form diagramatycznych podaliśmy wartość parametru Δ określającego zmianę poziomu wzbudzenia jaką otrzymuje się po zadziałaniu operatorem V_N na wyraz rozwinięcia e^T .

Z kolei operator V_2^N możemy przedstawić w postaci diagramatycznej następująco:





W tym przypadku zmiana poziomu wzbudzenia zawiera się w przedziale od -2 do +2.

Ogólne zasady tworzenia diagramów w metodzie sprzężonych klasterów

1. Diagram odpowiada elementowi macierzowemu

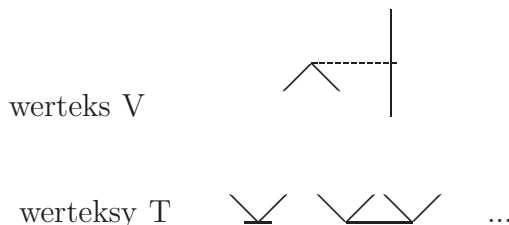
$$\langle \Phi_0 | V_N e^T | \Phi_0 \rangle$$

dla wyrażenia na energię lub

$$\langle \Phi_{ijk\dots}^{abc\dots} | V_N e^T | \Phi_0 \rangle$$

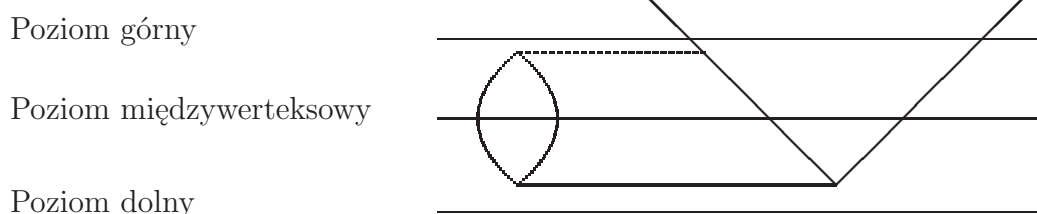
dla wyrażenia na amplitudę klasterową.

2. Konstrukcja diagramu polega na łączeniu linii związanych z wierzchołkiem V_N z liniami połączonymi z wierzchołkiem (wierzchołkami) T (każde połączenie odpowiada jednej kontrakcji):



3. W diagramach wyróżnia się trzy poziomy odpowiadające strukturze elementu macierzowego, np. dla wyrażenia $\langle \Phi_i^a | V_2^N T_2 | \Phi_0 \rangle$ odpowiedni diagram szkieletowy

(bez przypisanych strzałek) przedstawia się następująco:

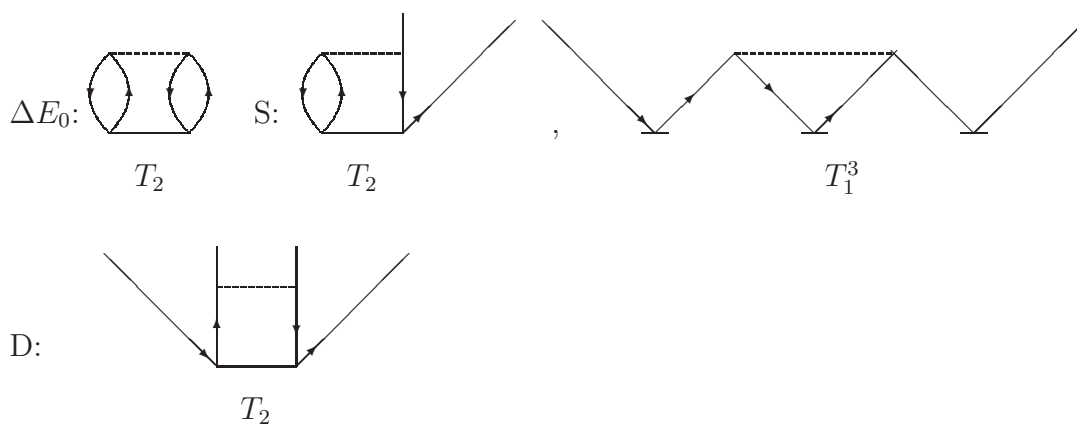


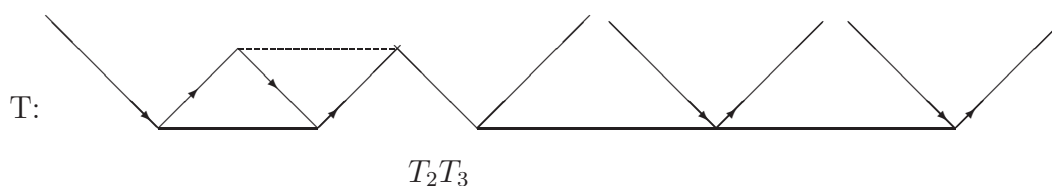
Poziom dolny – zerowy odpowiada wektorowi Φ_0 . Linia pozioma poprowadzona na tym poziomie nie przecina żadnej pionowej linii diagramu.

Poziom międzywerteksowy – odpowiada elementowi $e^T \Phi_0$, a linia pozioma przecina tyle par linii, ile wynosi krotność wzbudzenia przez iloczyn operatorów T .

Poziom górny – odpowiada wektorowi, na który rzutuje się równanie Schrödingera. Linia pozioma przecina tyle par linii pionowych, ile wskazuje typ równania CC, tzn. w równaniach na energię nie przecina żadnych linii (0 linii), w równaniach S – dwie linie (jedna para), D – dwie pary, T – trzy pary itd.

Przykłady:

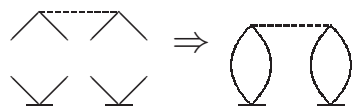
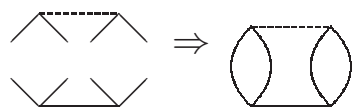




Wyrażenie na energię w metodzie CC

Diagramatyczne wyrażenie na energię CC (ΔE) dla stanu HF:

$$\Delta E = \langle \Phi_0 | V_N T_2 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | V_N \frac{1}{2} T_1^2 | \Phi_0 \rangle$$



Równanie S

Zastosowanie wyżej podanych reguł do prawej strony poniższego równania

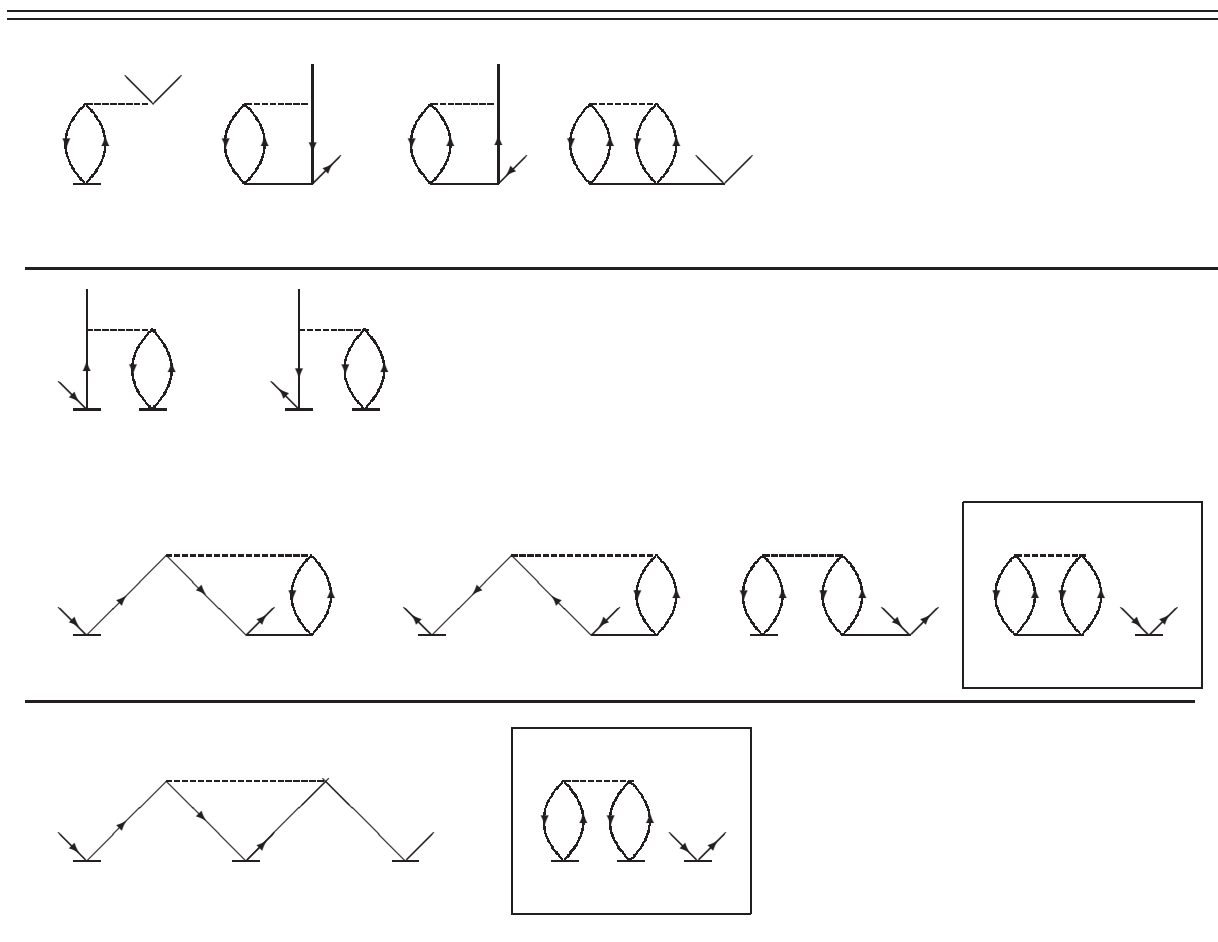
$$D_i^a t_i^a = \langle \Phi_i^a | V_N e^T | \Phi_0 \rangle \quad (1.162)$$

prowadzi do zbioru diagramów przedstawionych na poniższym rysunku (F2).

Diagramatyczne wyrażenie na amplitudę t_i^a (równanie S) dla funkcji referencyjnej Hartree-Focka.

W prostokąty ujęto wyrazy niezwiązane kompensowane przez składnik równania Schrödingera zawierający energię. Liniami poziomymi oddzielono wyrazy rozwinięcia e^T w różnych potęgach: liniowe, kwadratowe, kubiczne.

F2



Jak widać w powyższym równaniu mamy 12 diagramów, dokładnie tyle ile wyrazów otrzymaliśmy w metodzie algebraicznej (patrz punkt 2.3.1). Uwzględnivszy fakt, że diagramy niezwiązane są eliminowane z równania, ostateczna liczba antysymetryzowanych wkładów diagramatycznych wynosi 10.

Równanie D

Zastosowanie opisanych wcześniej zasad konstruowania wkładów diagramatycznych do prawej strony poniższego równania

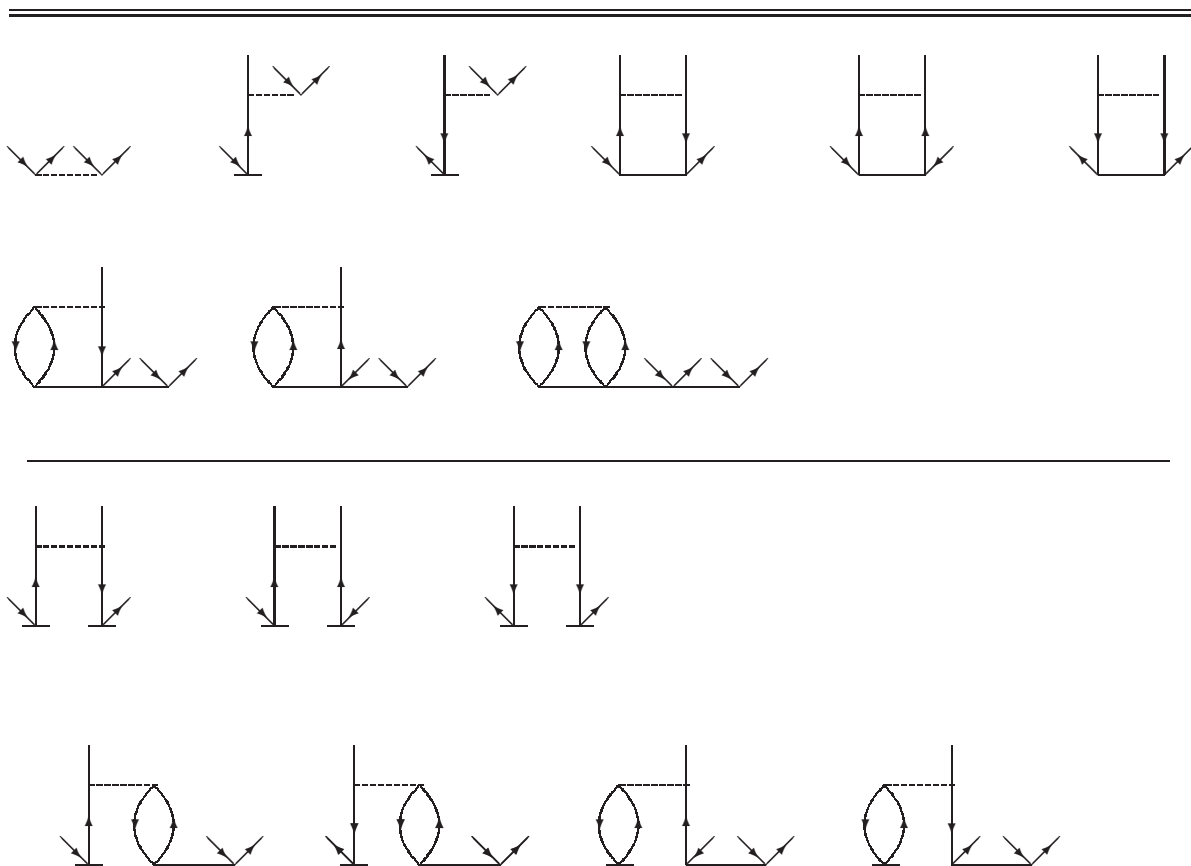
$$D_{ij}^{ab} t_{ij}^{ab} = \langle \Phi_{ij}^{ab} | V_N e^T | \Phi_0 \rangle \quad (1.163)$$

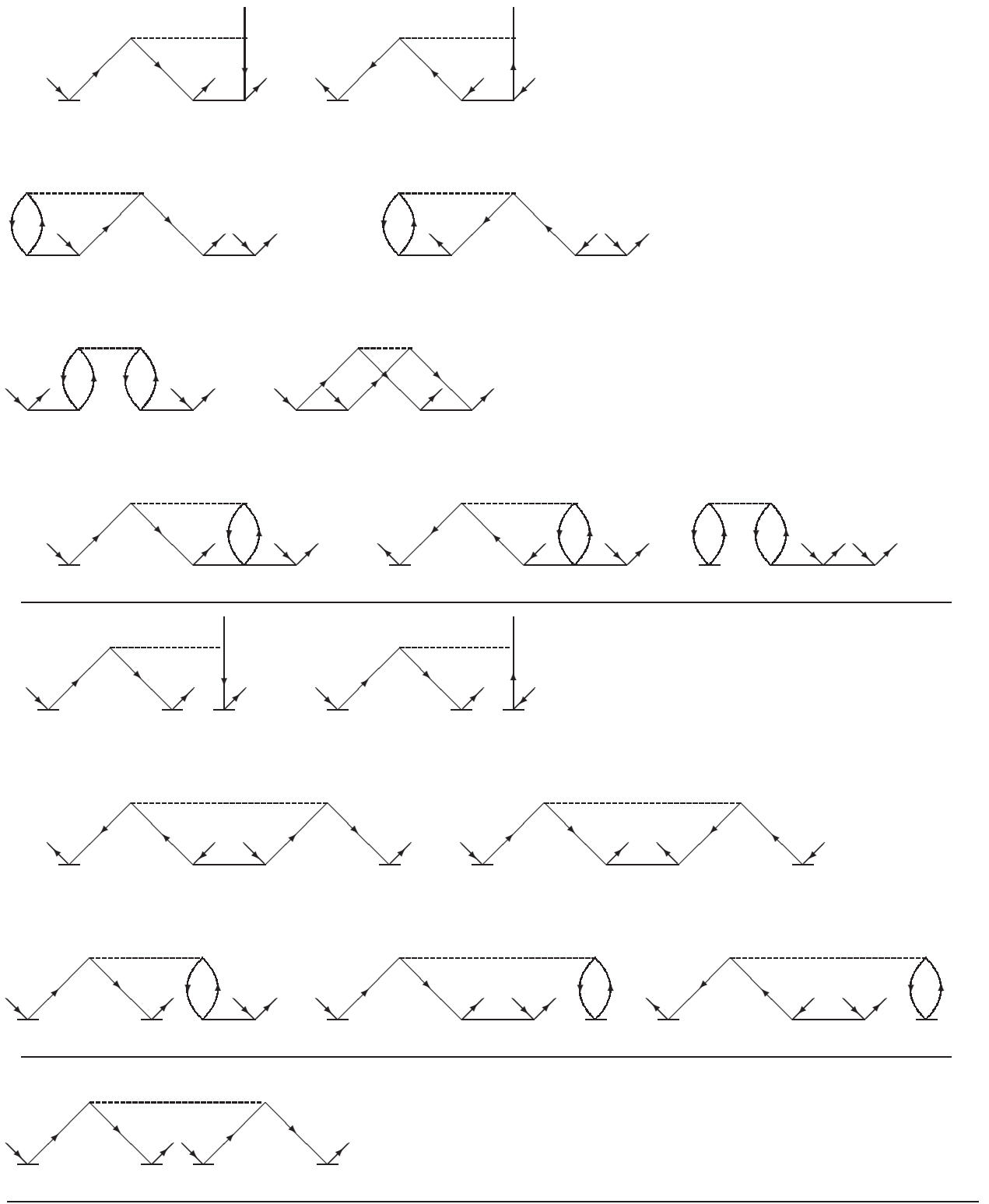
prowadzi do zbioru diagramów przedstawionych na poniższym rysunku (F3).

Diagramatyczne wyrażenie na amplitudę t_{ij}^{ab} (równanie D) dla funkcji referencyjnej Hartree-Focka (pominięto diagramy niespójne i niezwiązane).

Wszystkie diagramy podzielono na klasy odpowiadające potęgom rozwinięcia e^T : liniowe, kwadratowe, kubiczne oraz w czwartej potędze. Do liniowych został włączony wyraz stały (jedynek z rozwinięcia e^T).

F3





W przypadku równania na amplitudy t_{ij}^{ab} otrzymujemy 33 wkłady diagramatyczne włączając w to wyraz wolny.

Równanie T

Podobnie jak w poprzednich przypadkach możemy skonstruować diagramatyczną postać równania na amplitudy klasterowe dla operatora wzbudzeń potrójnych:

$$D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} = \langle \Phi_{ijk}^{abc} | V_N e^T | \Phi_0 \rangle \quad (1.164)$$

W tym przypadku podajemy tylko kilka początkowych diagramów, pochodzących od wyrazów liniowych i kwadratowych, spośród wszystkich 48 składających się na równanie T . Zakładamy, podobnie jak poprzednio, stan referencyjny Hartree-Focka. Kompletnie równania w formie diagramatycznej można znaleźć, m.in. w pracach [9, 12].

Diagramatyczne wyrażenie na amplitudę t_{ijk}^{abc} (równanie T)

$$D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} = \text{[diagram 1]} + \text{[diagram 2]} + \text{[diagram 3]} + \text{[diagram 4]} + \text{[diagram 5]} + \text{[diagram 6]} + \dots$$

Równanie Q

Całkowita liczba diagramów w równaniu Q, zapisanym w postaci ogólnej jako:

$$D_{ijkl}^{abcd} t_{ijkl}^{abcd} = \langle \Phi_{ijkl}^{abcd} | V_N e^T | \Phi_0 \rangle \quad (1.165)$$

jest równa 74. Podobnie jak w poprzednim przypadku ograniczamy się do zaprezentowania kilku prostszych wyrazów, odsyłając Czytelnika zainteresowanego pełnym zestawem do literatury [13, 14]. Zakładamy, podobnie jak poprzednio stan referencyjny Hartree-Focka.

Diagramatyczne wyrażenie na amplitudę t_{ijkl}^{abcd} (równanie Q)

$$D_{ijkl}^{abcd} = \text{diagram 1} + \text{diagram 2} + \text{diagram 3} + \text{diagram 4} + \dots$$

Nierównoważność linii otwartych w antysymetryzowanych diagramach równań CC

W praktycznych zastosowaniach metody diagramatycznej oprócz wygenerowania wkładów diagramatycznych, należy także uwzględnić dodatkowo dla każdego diagramu jego formy związane z permutacją indeksów pomiędzy nierównoważnymi liniami otwartymi. Rozważmy wyrażenie:

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | V_N T_2 | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{16} \sum_{rstu,cdkl} \langle rs || tu \rangle t_{kl}^{cd} \langle \Phi_{ij}^{ab} | N(r^\dagger s^\dagger ut) c^\dagger d^\dagger lk | \Phi_0 \rangle \quad (1.166)$$

Niezerową wartość elementu macierzowego otrzymamy po wykonaniu dwóch kontrakcji. Wybierzmy takie, które angażują w operatorze T_2 jeden operator cząstkowy i jeden dziurowy: kontrakcji takich jest 16. Przy takim wyborze linii kontrakcyjnych powyższe wyrażenie przyjmuje postać:

$$\sum_{rt,cdkl} \langle rl || td \rangle t_{kl}^{cd} \langle \Phi_{ij}^{ab} | N(r^\dagger t c^\dagger k) | \Phi_0 \rangle = \quad (1.167)$$

i po wykonaniu rzutowania na wektor Φ_{ij}^{ab} otrzymamy cztery składniki (poniżej zapisać je także w formie diagramatycznej):

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{al} \langle al || id \rangle t_{jl}^{bd} \left| \begin{array}{l} r=a \\ c=b \\ t=i \\ k=j \end{array} \right. - \sum_{al} \langle al || jd \rangle t_{il}^{bd} \left| \begin{array}{l} r=a \\ c=b \\ t=j \\ k=i \end{array} \right. - \sum_{al} \langle bl || id \rangle t_{jl}^{ad} \left| \begin{array}{l} r=b \\ c=a \\ t=i \\ k=j \end{array} \right. + \sum_{al} \langle bl || jd \rangle t_{il}^{ad} \left| \begin{array}{l} r=b \\ c=a \\ t=j \\ k=i \end{array} \right. \\
 &\quad \begin{array}{cccc}
 \begin{array}{c} i \swarrow a \\ j \swarrow b \\ \text{---} l \text{---} \\ \searrow d \end{array} &
 \begin{array}{c} j \swarrow a \\ i \swarrow b \\ \text{---} l \text{---} \\ \searrow d \end{array} &
 \begin{array}{c} i \swarrow b \\ j \swarrow a \\ \text{---} l \text{---} \\ \searrow d \end{array} &
 \begin{array}{c} j \swarrow b \\ i \swarrow a \\ \text{---} l \text{---} \\ \searrow d \end{array}
 \end{array}
 \end{aligned}$$

Wszystkie powyższe wyrażenia mają różne wartości i należy powyższe wkłady uwzględnić w zapisie ostatecznej formy równania.

Z drugiej strony jeżeli rozważymy w wyrażeniu (1.166) kontrakcje po innych liniach, np. po liniach cząstkowych w operatorze T_2 (możliwych do zrealizowania na 2 sposoby) to otrzymamy wyrażenie:

$$\frac{1}{8} \sum_{rs,cdkl} \langle rs || cd \rangle t_{kl}^{cd} \langle \Phi_{ij}^{ab} | N(r^\dagger s^\dagger lk) c^\dagger d^\dagger lk | \Phi_0 \rangle$$

Wymiana indeksów a i b oraz i i j nie prowadzi do nowej wartości diagramu.

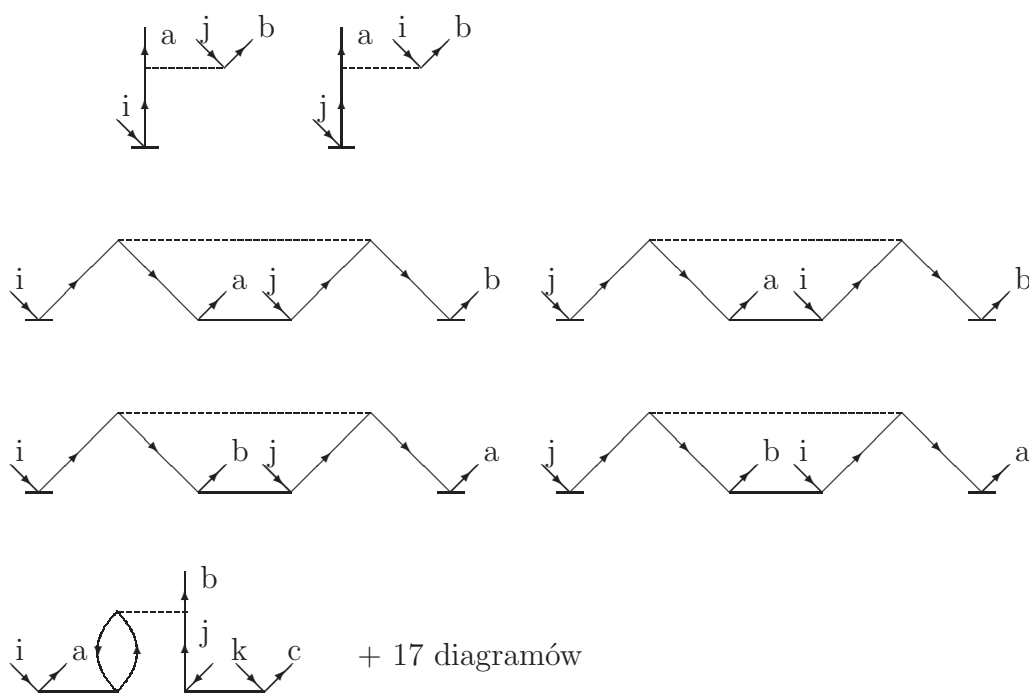
$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{8} \left[\sum_{cd} \langle ab || cd \rangle t_{ij}^{cd} \left| \begin{array}{l} r=a \\ s=b \\ k=i \\ l=j \end{array} \right. - \sum_{cd} \langle ab || cd \rangle t_{ji}^{cd} \left| \begin{array}{l} r=a \\ s=b \\ k=j \\ l=i \end{array} \right. \right. \\
 &\quad \begin{array}{cc}
 \begin{array}{c} \uparrow a \quad \uparrow b \\ \text{---} \\ i \swarrow c \quad \swarrow d \quad j \end{array} &
 \begin{array}{c} \uparrow a \quad \uparrow b \\ \text{---} \\ j \swarrow c \quad \swarrow d \quad i \end{array} \\
 &- \sum_{cd} \langle ba || cd \rangle t_{ij}^{cd} \left| \begin{array}{l} r=b \\ s=a \\ k=i \\ l=j \end{array} \right. + \sum_{cd} \langle ba || cd \rangle t_{ji}^{cd} \left| \begin{array}{l} r=b \\ s=a \\ k=j \\ l=i \end{array} \right. \left. \right] \\
 &\quad \begin{array}{cc}
 \begin{array}{c} \uparrow b \quad \uparrow a \\ \text{---} \\ i \swarrow c \quad \swarrow d \quad j \end{array} &
 \begin{array}{c} \uparrow b \quad \uparrow a \\ \text{---} \\ j \swarrow c \quad \swarrow d \quad i \end{array}
 \end{array}
 \end{aligned}$$

Po zsumowaniu otrzymujemy ostatecznie wyrażenie:

$$= \frac{1}{2} \sum_{cd} \langle ab || cd \rangle t_{ij}^{cd}$$

W równaniach CC na amplitudy $t_{i_1 i_2 i_3 \dots i_n}^{a_1 a_2 a_3 \dots a_n}$ ($n \geq 2$) uwzględniamy wkłady od diagramów otrzymanych przez permutacje indeksów $a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$ oraz $i_1, i_2, i_3, \dots, i_n$ pomiędzy nierównoważne linie otwarte. Linie równoważne to linie tego samego typu (albo cząstkowe albo dziurowe) i znajdujące się na tym samym wierzchołku. Jeżeli rozważanym wierzchołkiem jest operator V_N , to mogą wystąpić co najwyżej dwie pary linii równoważnych, natomiast w przypadku operatorów T_n dla $n \geq 3$ możemy mieć do czynienia z większą liczbą linii równoważnych. Poniżej podano kilka przykładów ilustrujących tworzenie wkładów do równania na amplitudę t_{ij}^{ab} pochodzących od diagramów zawierających linie nierównoważne.

Przykłady:



Diagramy spójne, niespójne i niezwiązane

Zastosowanie twierdzenia Wicka do równania na amplitudy klasterowe prowadzi do powstania trzech typów diagramów. Diagramy te mają charakter otwarty tzn. występują w nich linie otwarte, których liczba zależy od typu równania. Jeżeli diagram otwarty składa się z jednej części, to mówimy o diagramie spójnym. Jeżeli możemy wyróżnić w nim dwa lub więcej niepołączonych fragmentów, to diagram przestaje być diagramem spójnym. Jeżeli wszystkie części składowe są otwarte, to mamy do czynienia z diagramem niespójnym, a jeżeli przynajmniej jedna z nich jest zamknięta, to mówimy o diagramie niezwiązanym. Diagramy związane, ale niespójne mogą się pojawić w równaniu na amplitudy wzbudzeń podwójnych i wyższych. W równaniu na amplitudy operatora T_1 , szczegółowo analizowanym w poprzednim podrozdziale, ten typ diagramów nie występuje. Aby zademonstrować powstawanie, i w dalszej kolejności, znoszenie się tych diagramów przeanalizujemy w tym punkcie równania na amplitudy wzbudzeń dwukrotnych.

W sposób ogólny równanie na amplitudy t_{ij}^{ab} możemy zapisać jako:

$$-\langle \Phi_{ij}^{ab} | H_0^N e^T | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_{ij}^{ab} | V_N e^T | \Phi_0 \rangle - \Delta E_0 \langle \Phi_{ij}^{ab} | e^T | \Phi_0 \rangle \quad (1.168)$$

Stosując poznane wcześniej zasady przekształceń wyrażeń operatorowych, opartych przede wszystkim na twierdzeniu Wicka, możemy lewą stronę powyższego równania zapisać jako:

$$-\langle \Phi_{ij}^{ab} | H_0^N e^T | \Phi_0 \rangle = (e_i + e_j - e_a - e_b) (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_j^a t_i^b)$$

Podobnie prosto da się wyznaczyć wartość wyrazu zawierającego ΔE_0 :

$$-\Delta E_0 \langle \Phi_{ij}^{ab} | e^T | \Phi_0 \rangle = -\Delta E_0 (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_j^a t_i^b)$$

Najbardziej złożoną postać przyjmuje pierwszy wyraz prawej strony równania (1.168) zawierający operator $V_N e^T$. Na tym etapie rozważań istotna jest obserwacja, że diagramy generowane przez ten wyraz dadzą się podzielić na trzy kategorie: diagramy spójne, diagramy niespójne i diagramy niezwiązane, co symbolicznie możemy zapisać jako:

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | V_N e^T | \Phi_0 \rangle = \left(\begin{array}{c} \text{diagramy spójne} \\ (27 \text{ diagramów} \\ \text{podanych wcześniej}) \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{diagramy} \\ \text{niespójne} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{diagramy} \\ \text{niezwiązane} \end{array} \right)$$

W metodzie sprzężonych klasterów obowiązuje teoremat stwierdzający, że w równaniach na amplitudy klasterowe mogą wystąpić wyłącznie wyrazy spójne.

Zatem wyrazy niespójne i niezwiązane są z równań CC eliminowane. Poniżej zademonstrujemy mechanizm znoszenia się tych wyrazów, przy czym nie chodzi nam o zaprezentowanie ścisłego dowodu, lecz raczej o zilustrowanie wzajemnych kompensacji, występujących w równaniu na amplitudy operatora T_2 . Zależności te łatwo uogólnić na równania dotyczące wyższych operatorów klasterowych.

Eliminacja diagramów niezwiązanych

Mechanizm znoszenia się diagramów niezwiązanych został wskazany już na etapie wyprowadzania równania na amplitudy T_1 (1.160). Ten sam schemat obowiązuje we wszystkich równaniach CC. Polega on na tym, że diagramy niezwiązane pochodzące z wyrażenia $\langle \Phi_{ij}^{ab} | V_N e^T | \Phi_0 \rangle$ są w pełni kompensowane przez diagramy generowane przez wyraz $\Delta E_0 \langle \Phi_{ij}^{ab} | e^T | \Phi_0 \rangle$.

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_{ij}^{ab} | V_N e^T | \Phi_0 \rangle_{unlin} &= \text{diagram 1} + \text{diagram 2} \\
&- \text{diagram 3} + \text{diagram 4} + \text{diagram 5} - \text{diagram 6} \\
-\Delta E_0 \langle \Phi_{ij}^{ab} | e^T | \Phi_0 \rangle &= \left[\text{diagram 7} + \text{diagram 8} \right] \left[\text{diagram 9} + \text{diagram 10} - \text{diagram 11} \right]
\end{aligned}$$

Eliminacja diagramów niespójnych

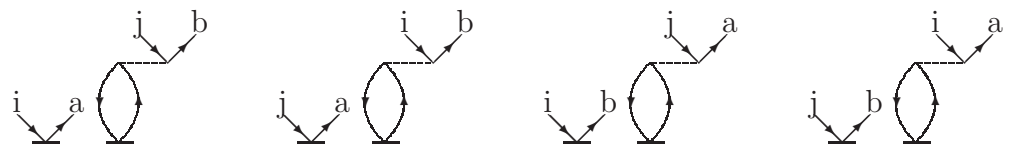
Podobnie jak w poprzednim przypadku, źródłem diagramów niespójnych (oznaczamy je indeksem $disc$) są wyrazy $\langle \Phi_{ij}^{ab} | H_0^N e^T | \Phi_0 \rangle$ oraz $\langle \Phi_{ij}^{ab} | V_N e^T | \Phi_0 \rangle$. Wykażemy, że wzajemnie się one znoszą. Najpierw zapiszmy w formie diagramatycznej wyrazy niespójne pochodzące z pierwszego z nich:

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | H_0^N e^T | \Phi_0 \rangle_{disc} = D_{ij}^{ab} \begin{array}{c} i \quad a \quad j \quad b \\ \swarrow \quad \searrow \\ \swarrow \quad \searrow \end{array} - D_{ij}^{ab} \begin{array}{c} i \quad b \quad j \quad a \\ \swarrow \quad \searrow \\ \swarrow \quad \searrow \end{array}$$

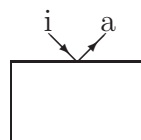
Drugi z wyrazów jest bardziej złożony. Wyrazów niespójnych jest znacznie więcej i zostały one przedstawione poniżej.

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | V_N e^T | \Phi_0 \rangle_{disc} = \begin{array}{c} \swarrow \quad \searrow \\ \swarrow \quad \searrow \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \swarrow \\ \searrow \end{array} + \begin{array}{c} \swarrow \quad \searrow \\ \swarrow \quad \searrow \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \swarrow \\ \searrow \end{array} + \begin{array}{c} \swarrow \quad \searrow \\ \swarrow \quad \searrow \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \swarrow \\ \searrow \end{array} \\ \\ \begin{array}{c} \swarrow \quad \searrow \\ \swarrow \quad \searrow \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \swarrow \\ \searrow \end{array} + \begin{array}{c} \swarrow \quad \searrow \\ \swarrow \quad \searrow \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \swarrow \\ \searrow \end{array} + \begin{array}{c} \swarrow \quad \searrow \\ \swarrow \quad \searrow \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \swarrow \\ \searrow \end{array} \\ \\ D_i^a \begin{array}{c} i \quad a \\ \swarrow \quad \searrow \end{array} = \begin{array}{c} \swarrow \quad \searrow \\ \swarrow \quad \searrow \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \swarrow \\ \searrow \end{array} + \begin{array}{c} \swarrow \quad \searrow \\ \swarrow \quad \searrow \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \swarrow \\ \searrow \end{array} + \begin{array}{c} \swarrow \quad \searrow \\ \swarrow \quad \searrow \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \swarrow \\ \searrow \end{array} \\ \\ \begin{array}{c} \swarrow \quad \searrow \\ \swarrow \quad \searrow \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \swarrow \\ \searrow \end{array} + \begin{array}{c} \swarrow \quad \searrow \\ \swarrow \quad \searrow \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \swarrow \\ \searrow \end{array} + \begin{array}{c} \swarrow \quad \searrow \\ \swarrow \quad \searrow \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} \swarrow \\ \searrow \end{array} \quad \mathbf{F4}$$

Każdy z diagramów niespójnych zawiera dwie pary linii nierównoważnych, na przykład:



Oznaczmy sumę diagramów na prawej stronie równania S (patrz powyżej F4) jako:



Równanie S możemy teraz zapisać:

$$D_i^a \begin{array}{c} i \quad a \\ \searrow \quad \swarrow \\ \hline \end{array} = \begin{array}{c} i \quad a \\ \searrow \quad \swarrow \\ \hline \end{array}$$

Natomiast diagramy niespójne generowane przez wyraz V_N ze strony poprzedniej możemy przedstawić jako:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{ij}^{ab} | V_N e^T | \Phi_0 \rangle_{disc} = & \begin{array}{c} i \quad a \\ \searrow \quad \swarrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} j \quad b \\ \searrow \quad \swarrow \\ \hline \end{array} - \begin{array}{c} i \quad b \\ \searrow \quad \swarrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} j \quad a \\ \searrow \quad \swarrow \\ \hline \end{array} \\ & - \begin{array}{c} j \quad a \\ \searrow \quad \swarrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} i \quad b \\ \searrow \quad \swarrow \\ \hline \end{array} + \begin{array}{c} j \quad b \\ \searrow \quad \swarrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} i \quad a \\ \searrow \quad \swarrow \\ \hline \end{array} = \end{aligned}$$

Uwzględniając równanie S otrzymamy:

$$\begin{aligned} & = \begin{array}{c} i \quad a \quad j \quad b \\ \searrow \quad \swarrow \quad \searrow \quad \swarrow \\ \hline \end{array} D_j^b - \begin{array}{c} i \quad b \quad j \quad a \\ \searrow \quad \swarrow \quad \searrow \quad \swarrow \\ \hline \end{array} D_j^a - \begin{array}{c} j \quad a \quad i \quad b \\ \searrow \quad \swarrow \quad \searrow \quad \swarrow \\ \hline \end{array} D_i^b + \begin{array}{c} j \quad b \quad i \quad a \\ \searrow \quad \swarrow \quad \searrow \quad \swarrow \\ \hline \end{array} D_i^a \\ & = \begin{array}{c} i \quad a \quad j \quad b \\ \searrow \quad \swarrow \quad \searrow \quad \swarrow \\ \hline \end{array} D_{ij}^{ab} - \begin{array}{c} i \quad b \quad j \quad a \\ \searrow \quad \swarrow \quad \searrow \quad \swarrow \\ \hline \end{array} D_{ij}^{ab} = -\langle \Phi_{ij}^{ab} | H_0^N e^T | \Phi_0 \rangle_{disc} \end{aligned}$$

Wniosek:

Zarówno diagramy niezwiązane (*unlinked*) jak i niespójne (*disconnected*) eliminują się z równania D . Możemy więc zapisać równania na amplitudy klasterowe jako:

$$D_i^a \begin{array}{c} i \quad a \\ \searrow \quad \swarrow \\ \hline \end{array} = \langle \Phi_i^a | V_N e^T | \Phi_0 \rangle_{conn} \quad \mathbf{S}$$

$$D_{ij}^{ab} \begin{array}{c} i \quad a \quad j \quad b \\ \searrow \quad \swarrow \quad \searrow \quad \swarrow \\ \hline \end{array} = \langle \Phi_{ij}^{ab} | V_N e^T | \Phi_0 \rangle_{conn} \quad \mathbf{D}$$

gdzie indeks $_{conn}$ wskazuje, że wkład do równania tworzą wyłącznie diagramy spójne. Analogicznie:

$$D_{ijk}^{abc} \begin{array}{c} i \quad a \quad j \quad b \quad k \quad c \\ \searrow \quad \swarrow \quad \searrow \quad \swarrow \quad \searrow \quad \swarrow \\ \hline \end{array} = \langle \Phi_{ijk}^{abc} | V_N e^T | \Phi_0 \rangle_{conn} \quad \mathbf{T}$$

w równaniu T eliminując diagramy niespójne wykorzystujemy równanie S i D .

Modele obliczeniowe w metodzie sprzężonych klasterów

W przedstawionych powyżej równaniach na amplitudy klasterowe rozważaliśmy sytuację, w której — niejako z założenia — uwzględnialiśmy w rozwinięciu e^T wszystkie wyrazy, które dają niezerowy wkład do równania. Jeżeli w układzie N -elektronowym uwzględniamy w rozwinięciu klasterowym operator T_N , patrz równanie (1.132), 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 otrzymanej 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, definiując w ten sposób określony model obliczeniowy. Będziemy przez to rozumieć taki wariant teorii sprzężonych klasterów, który jest zdefiniowany przez długość rozwinięcia klasterowego.

Jeżeli w poniższym wyrażeniu

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_n \quad n < N \quad (1.169)$$

przyjmujemy, że ograniczamy rozwinięcie do $n = 2$ to oznaczamy otrzymany model jako CCSD (T_1 — Singles, T_2 — Doubles). Uwzględnienie w rozwinięciu operatora wzbudzeń potrójnych ($T = T_1 + T_2 + T_3$) definiuje metodę CCSDT (T_3 — Triples), uwzględnienie operatora T_4 ($T = T_1 + T_2 + T_3 + T_4$) — model CCSDTQ (T_4 — Quadruples), dołączenie jeszcze operatora T_5 — model CCSDTQP (T_5 — Pentuples). Zatem ograniczenie rozwinięcia klasterowego np. do $T = T_1 + T_2$ (CCSD) ma dwojakie konsekwencje: po pierwsze – w modelu CCSD rozważamy tylko równania na amplitudy klasterowe t_i^a oraz t_{ij}^{ab} , po drugie – w równaniach pojawiają się tylko te wyrazy, które wynikają z rozwinięcia $e^{T_1+T_2}$. Zarówno równanie na T_1 jak i równanie na T_2 nie będzie mieć charakteru kompletnego, ponieważ w równaniu na T_1 brak będzie operatora T_3 a w równaniu na T_2 operatorów T_3 i T_4 . Może się zdarzyć więc, że w wyższych modelach niektóre z równań będą miały charakter kompletny. Przy okazji wyprowadzania równania na amplitudy t_i^a sposobem algebraicznym stwierdziliśmy, że operator T_4 (i operatory wyższe) daje zerowy wkład do równania. Oznacza to, że przy przejściu od modelu CCSDT do modelu CCSDTQ **równanie na T_1 nie ulega zmianie**. Zatem na poziomie modelu CCSDT równanie na amplitudy wzbudzeń jednokrotnych jest równaniem S , tzn. jest równaniem kompletnym. Podobnie, kompletne równanie na amplitudy wzbudzeń podwójnych (czyli równanie D) pojawia się w modelu CCSDTQ i jego (tzn. modelu) rozszerzenie o np. wzbudzenia pięciokrotne (T_5), równania nie zmienia. Łatwo zaobserwować, że kompletność równania na amplitudy związane z operatorem T_n , jest osiągnięta w modelu angażującym, jako najwyższy klaster, operator T_{n+2} .

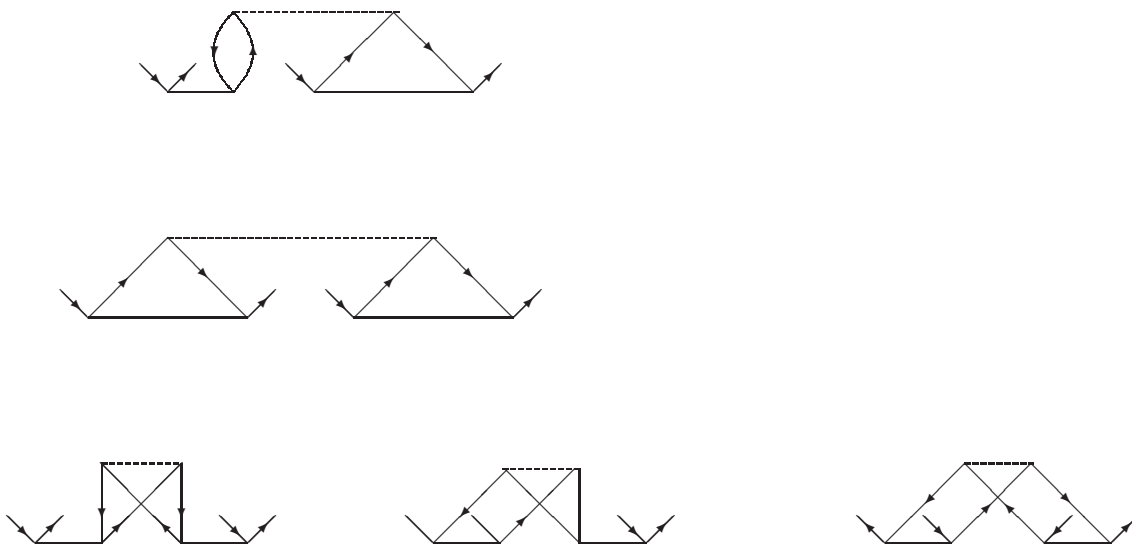
Diagramy Goldstone'a

Na koniec należy wspomnieć jeszcze o praktycznych aspektach kodowania i zapisu równań. Wiąże się to z faktem, iż równania CC mogą być sformułowane w języku diagramów antysymetryzowanych albo poprzez diagramy Goldstone'a. Ogólnie biorąc w odniesieniu do spinorbitali wygodniej jest posługiwać się diagramami antysymetryzowanymi, jako że jest ich zdecydowanie mniej. Jednakże w przypadku układów zamkniętopowłokowych stosowanie diagramów Goldstone'a daje pewne korzyści, umożliwiając wysumowanie po zmiennych spinowych już na poziomie konstruowania równań. Zatem używając diagramów Goldstone'a możemy sformułować metodę CC w ujęciu bezspinowym i odpowiednie sumowania przebiegają w tym przypadku po poziomach orbitalowych.

I tak, np. diagramowi antysymetryzowanemu postaci:



odpowiada dodatkowo 5 diagramów, gdy rozważamy pracę w formalizmie diagramów Goldstone'a:



Odpowiednie wyrażenia na liczbę diagramów antysymetryzowanych i diagramów Goldstone'a dla modeli pełnych podano w formie ogólnej w Tabeli 1.1. Należy przy tym rozróżnić wyrażenia na liczby diagramów (tak dla antysymetryzowanych jak

Tabela 1.1: Ogólne wyrażenia na liczbę diagramów w równaniach CC na amplitudy T_n (stosuje się dla $n > 1$)^{a)}; $N_a = \frac{1}{24}n^3 + 1\frac{5}{8}n^2 + 11\frac{1}{12}n + 1$; $N_g = \frac{1}{12}n^3 + 3\frac{1}{2}n^2 + 24\frac{1}{6}n - 9$ [15].

Model	Liczba diagr. antysymetr. w równaniu na T_n		Liczba diagr. Goldstone'a w równaniu na T_n	
	HF	nie-HF	HF	nie-HF
	n parzyste			
$CCT_1 \dots T_n$	$N_a - n - 2$	N_a	$N_g - n - 2$	N_g
$CCT_1 \dots T_{n+1}$	$N_a - n + 3$	$N_a + 6$	$N_g - n + 14$	$N_g + 18$
$CCT_1 \dots T_{n+2}$	$N_a - n + 4$	$N_a + 7$	$N_g - n + 19$	$N_g + 23$
	n nieparzyste			
$CCT_1 \dots T_n$	$N_a - \frac{9}{2} - \frac{9n+1}{8}$	$N_a - \frac{5}{2} - \frac{n+1}{8}$	$N_g - \frac{5n}{4} - 5\frac{1}{2}$	$N_g - \frac{n}{4} - 3\frac{1}{2}$
$CCT_1 \dots T_{n+1}$	$N_a + \frac{1}{2} - \frac{9n+1}{8}$	$N_a + \frac{7}{2} - \frac{n+1}{8}$	$N_g - \frac{5n}{4} + 10\frac{1}{2}$	$N_g - \frac{n}{4} + 14\frac{1}{2}$
$CCT_1 \dots T_{n+2}$	$N_a + \frac{3}{2} - \frac{9n+1}{8}$	$N_a + \frac{9}{2} - \frac{n+1}{8}$	$N_g - \frac{5n}{4} + 15\frac{1}{2}$	$N_g - \frac{n}{4} + 19\frac{1}{2}$

^{a)} nie uwzględniono wyrazu stałego w równaniu na T_2

i Goldstone'a), które dotyczą sytuacji, gdy rozważane równanie jest najwyższym w modelu, od przypadków, w których T_n jest brane z modeli wyższych. Będziemy zatem mówić, jak już wspomniano, o równaniu na T_n w modelu $CCT_1 \dots T_n$, o równaniu na T_n w modelu $CCT_1 \dots T_{n+1}$ oraz o równaniu na T_n w modelu $CCT_1 \dots T_{n+2}$, co można zapisać następująco:

$$\langle \Phi_{ijk\dots}^{abc\dots} | H_N e^{T_1+T_2+\dots+T_n} | \Phi_o \rangle_{conn} = 0 \quad (1.170)$$

$$\langle \Phi_{ijk\dots}^{abc\dots} | H_N e^{T_1+T_2+\dots+T_{n+1}} | \Phi_o \rangle_{conn} = 0 \quad (1.171)$$

$$\langle \Phi_{ijk\dots}^{abc\dots} | H_N e^{T_1+T_2+\dots+T_{n+2}} | \Phi_o \rangle_{conn} = 0 \quad (1.172)$$

gdzie liczba indeksów cząstkowych (dziurowych) w wektorze $\Phi_{ijk\dots}^{abc\dots}$ jest równa n . W Tabeli 1.2 zamieszczono dane dotyczące liczby diagramów (antysymetryzowanych i Goldstone'a) dla amplitud operatorów od T_1 do T_6 w modelach do wzbudzeń sześciokrotnych włącznie.

Tabela 1.2: Liczba diagramów antysymetryzowanych i diagramów Goldstone'a w równaniach na T_n , gdy $n=1$ do 6 [15].

T_n	Model	Diagramy antysymetr.		Diagramy Goldstone'a	
		HF	nie-HF	HF	nie-HF
T_1	CC ... T_1	4	7 ^{a)}	8	11 ^{a)}
	CC ... T_2	9	13 ^{a)}	20	25 ^{a)}
	CC ... T_3	10	14 ^{a)}	24	29 ^{a)}
$T_2^a)$	CC ... T_2	26	30	50	54
	CC ... T_3	31	36	66	72
	CC ... T_4	32	37	71	77
T_3	CC ... T_3	42	47	88	93
	CC ... T_4	47	53	104	111
	CC ... T_5	48	54	109	116
T_4	CC ... T_4	68	74	143	149
	CC ... T_5	73	80	159	167
	CC ... T_6	74	81	164	172
T_5	CC ... T_5	92	99	198	205
	CC ... T_6	97	105	214	223
	CC ... T_7	98	106	219	228
T_6	CC ... T_6	127	135	272	280
	CC ... T_7	132	141	288	298
	CC ... T_8	133	142	293	303

^{a)} nie uwzględniono wyrazu stałego

Mnemotechniczne konstruowanie diagramów

Na zakończenie niniejszego rozdziału chcemy podać Czytelnikowi mnemotechniczny przepis ułatwiający — naszym zdaniem — generowanie diagramów w równaniach CC [9]. Jego zasada, przedstawiona w poniższej tabeli (patrz rys. 1.1), zawiera się w tym, że w miejsce strzałek wprowadzamy znaki $+$ i $-$, np. znak $+$ reprezentuje strzałkę w górę, znak $-$ — strzałkę w dół. W poniższej tabeli wybrano przykładowo wyraz $T_2^2/2$, jako składnik rozwinięcia e^T reprezentowany przez cztery znaki $+$ i tyleż znaków $-$, oddzielonych pionową kreską wskazującą, że poszczególne grupy znaków należą do innych operatorów klasterowych. W następnej kolumnie wskazujemy, ile spośród 8 znaków należy wybrać (czytaj: będą one kontraktowane z operatorem V_N). W tym przypadku wybieramy cztery znaki (dwa znaki $+$ i dwa znaki $-$). W kolejnej kolumnie podajemy wszystkie możliwe kombinacje wyboru czterech znaków spośród ośmiu, pamiętając,

Werteksy T_2	Werteks V_2^N	Kombinacje	Diagramy
$++-- ++--$	$++--$	$+- +-$	
		$++- -$	
		$+-- -+$	
		$++ --$	

Rysunek 1.1: Systematyczne generowanie wkładów do równania na T_2 pochodzących od wyrazu $(V_2^N T_2^2/2)_{conn}$.

że: i) każda kombinacja winna zawierać znaki z obu operatorów, zatem muszą być one obecne po obu stronach pionowej kreski; ii) obydwa operatory T_2 są równoważne, tzn. wybór np. $++-|-$ jest równoważny z $-|++-$. W ostatniej kolumnie narysowano diagramy odpowiadające kombinacjom znaków z kolumny poprzedniej. Należy

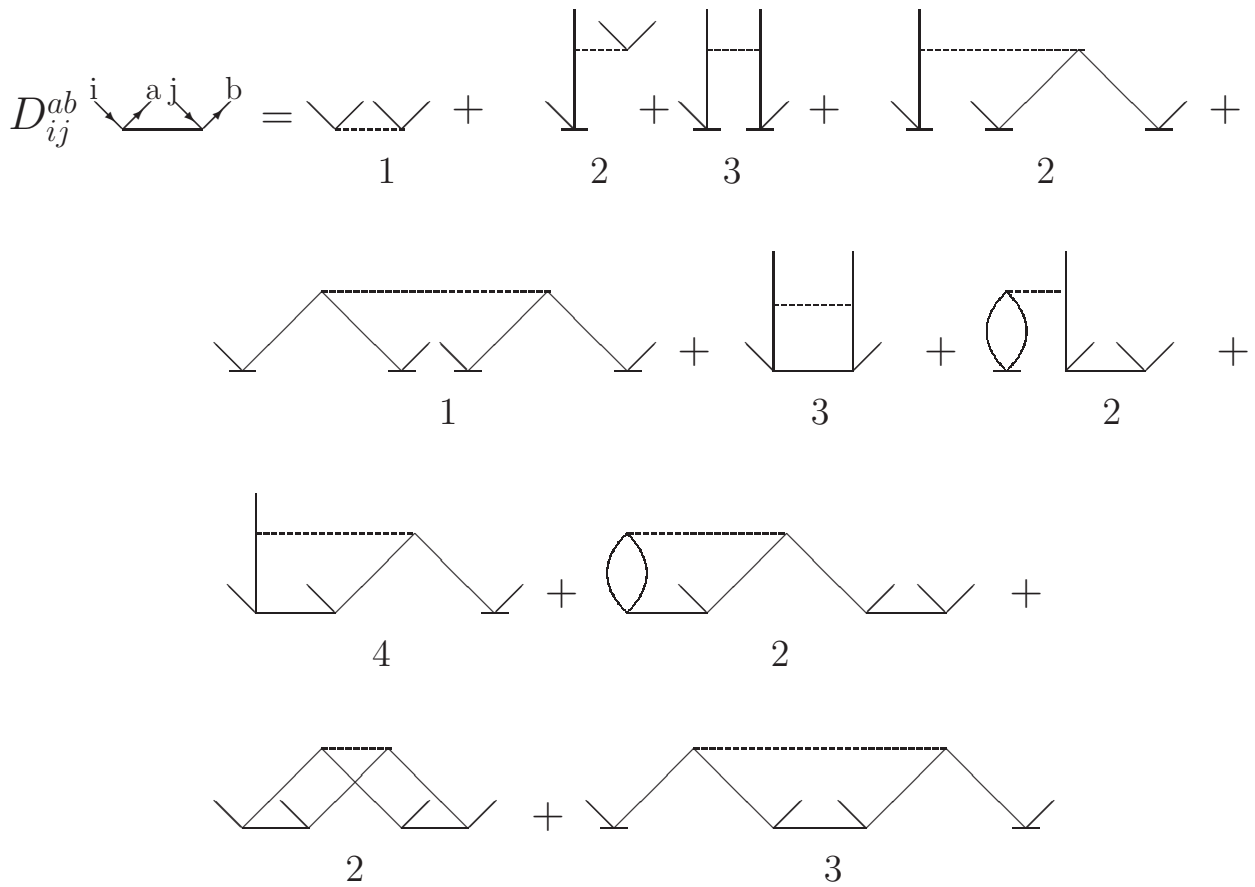
podkreślić, że niniejszy schemat gwarantuje jednoznaczny wybór **diagramów antysymetryzowanych**, tzn. wszystkim diagramom Goldstone'a związanym z tym samym diagramem antysymetryzowanym odpowiada ta sama kombinacja znaków $+$ i $-$. Czytelnik może szybko sprawdzić, że np. liczba diagramów antysymetryzowanych pochodzących od składnika $T_2T_1T_1/2$ w równaniu na T_2 wynosi 5: z grupy 8 znaków $++--|+-|+--$ wybieramy cztery $++--$ na 5 sposobów: $++|-|-$, $--|+|+$, $+-|+|-$, $++-|-$, $-|+-|+$. Przypisanie powyższym kombinacjom diagramów nie powinno stanowić problemu.

1.3.3 Iteracyjne rozwiązywanie równań CC – korelacja z rachunkiem zaburzeń

Model CCSD

Równania CC rozwiązujemy najczęściej metodą iteracyjną. Zapis diagramatyczny umożliwi prześledzenie schematu iteracyjnego i przedstawienie wyniku każdej iteracji również w postaci diagramatycznej. Rozważmy model CCSD i równania zapisane dla stanu hartree-fockowskiego, tzn. operator V_N wystąpi jedynie w formie dwuelektronowej. Dla zilustrowania schematu iteracyjnego rozważmy równania na amplitudy operatorów T_1 i T_2 podane poniżej. Równania te zostały zapisane przy pomocy diagramów szkieletowych (antysymetryzowanych). Przy każdym diagramie podajemy jednak liczbę diagramów pełnych jakie można otrzymać z diagramu szkieletowego dodając na wszystkie sposoby strzałki. Podane równania definiują nam model CCSD tzn. rozważamy równania, w których występują wyłącznie operatory T_1 i T_2 .

$$D_i^a \begin{array}{c} i \\ \swarrow \\ \downarrow \\ \searrow \\ a \end{array} = \begin{array}{c} \text{diagram 1} \\ 1 \end{array} + \begin{array}{c} \text{diagram 2} \\ 2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{diagram 3} \\ 1 \end{array} + \begin{array}{c} \text{diagram 4} \\ 2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{diagram 5} \\ 2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{diagram 6} \\ 1 \end{array}$$



Schemat iteracyjny rozpoczynamy od punktu, w którym wszystkie operatory T przyjmują wartość zerową. Jak wynika z powyższego rysunku wkłady do równania na T_1 są zerowe, jako że każdy diagram, będąc funkcją zerowych amplitud, ma wartość zerową. Podobna sytuacja jest w równaniu na T_2 , z jednym wszakże wyjątkiem: otóż diagram nr 1 reprezentuje całość dwuelektronową i jej wartość jest oczywiście niezerowa. Nazwijmy iterację, od której rozpoczynamy cały cykl, iteracją zerową (wszystkie amplitudy na prawej stronie obu równań zerowe).

Iteracja zerowa:

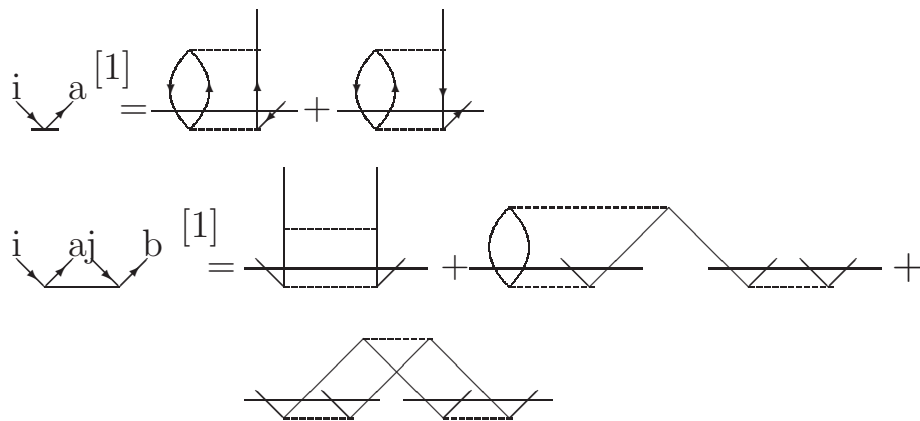
$$\begin{aligned}
 & \begin{array}{c} i \\ \swarrow \searrow \\ a \end{array}^{[0]} = 0 \\
 & \begin{array}{c} i \\ \swarrow \searrow \\ a \end{array} \begin{array}{c} j \\ \swarrow \searrow \\ b \end{array}^{[0]} = \begin{array}{c} \swarrow \searrow \\ \swarrow \searrow \end{array} \Big/ D_{ij}^{ab} = \begin{array}{c} \swarrow \searrow \\ \swarrow \searrow \end{array}
 \end{aligned}$$

Wynik iteracji zerowej jest podany powyżej: amplitudy t_i^a mają wartość zerową, natomiast amplitudy operatora T_2 :

$$t_{ij}^{ab} = \frac{\langle ab || ij \rangle}{e_i + e_j - e_a - e_b} \quad (1.173)$$

Obecność mianownika zaznaczono w prawym diagramie poziomą linią. Wartości amplitud uzyskane w iteracji zerowej wstawiamy do równania na T_1 i na T_2 otrzymując nowe wartości amplitud.

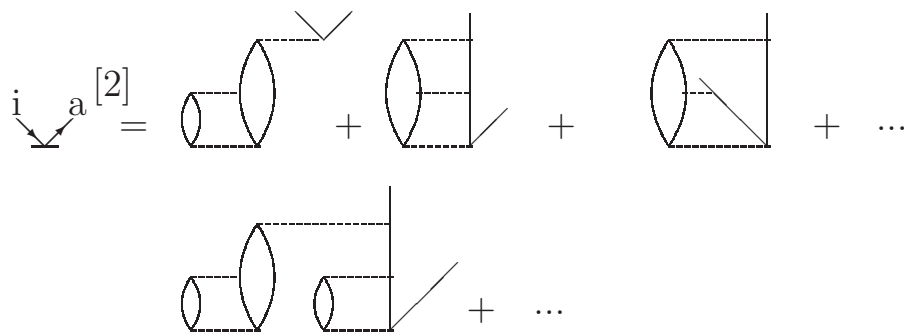
Iteracja pierwsza:

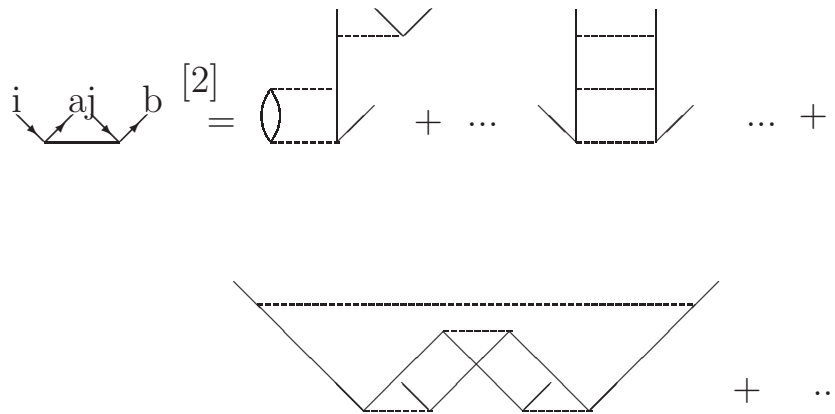


Jak widać powyżej niezerowy wkład do amplitud po lewej stronie równań dadzą te diagramy, które zawierają wyłącznie amplitudy T_2 . Jeżeli w diagramie pojawia się amplituda operatora T_1 wartość całego diagramu jest zerowa. Wynikiem z pierwszej iteracji są niezerowe wartości obydwu zbiorów amplitud: tych związanych z operatorem T_1 i tych związanych z operatorem T_2 .

W kolejnej iteracji niezerowe wkłady do amplitud po lewej stronie równania będą pochodzić już od wszystkich diagramów i ich kształty będą coraz bardziej skomplikowane.

Iteracja druga:





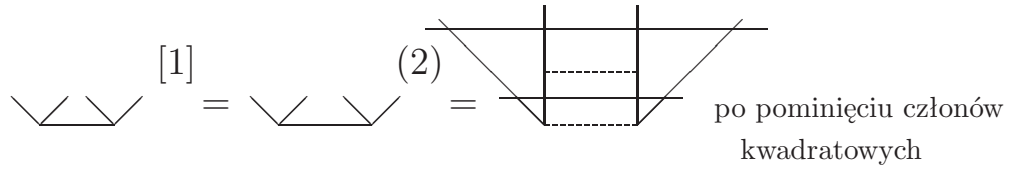
Z drugiej strony możemy spojrzeć na reprezentację diagramatyczną amplitud T_1 i T_2 w kolejnych iteracjach jako wkłady perturbacyjne do tychże amplitud, gdzie — mówiąc obrazowo — linia przerywana reprezentuje nam jeden rząd rachunku zaburzeń. Co więcej, manipulując odpowiednio iteracjami, możemy uzyskać w każdej iteracji wkłady o tym samym rzędzie rachunku zaburzeń. Wystarczy np. w pierwszej iteracji równania na T_2 pominąć wyrazy pochodzące od członu $T_2^2/2$. Jeżeli indeks górny w nawiasach kwadratowych będzie wskazywał numer iteracji, a w nawiasach okrągłych - rząd rachunku zaburzeń, to przy odpowiedniej modyfikacji cyklu iteracyjnego, otrzymamy następującą korelację numeru iteracji z rzędem rachunku zaburzeń:

$$\begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix}^{[0]} = \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix}^{(1)} = 0$$

$$\begin{matrix} \diagdown & \diagup \\ \diagup & \diagdown \end{matrix}^{[0]} = \begin{matrix} \diagdown & \diagup \\ \diagup & \diagdown \end{matrix}^{(1)} = \begin{matrix} \diagdown & \diagup \\ \diagup & \diagdown \end{matrix}$$

a dla iteracji pierwszej:

$$\begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix}^{[1]} = \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix}^{(2)} = \begin{matrix} \diagdown & \diagup \\ \diagup & \diagdown \end{matrix}$$



Jak widać dla stanu hartree-fockowskiego amplituda t_i^a w pierwszym rzędzie przyjmuje wartość zerową.

Dysponując amplitudami T_1 i T_2 w odpowiednich rzędach rachunku zaburzeń, możemy łatwo uzyskać wkład do energii, wykorzystując wyrażenie na energię obowiązujące w metodzie sprzężonych klastrów.

$$\Delta E = \text{diagram 1} + \text{diagram 2}$$

Najniższy wkład do energii otrzymamy wstawiając do pierwszego diagramu w miejsce amplitudy T_2 jej wartość w pierwszym rzędzie. Otrzymany wynik zapisujemy poniżej jako diagram, którego dolny werteks stanowi amplituda $T_2^{(1)}$ (pierwszy diagram) lub jako zwykły diagram drugiego rzędu (dla podkreślenia faktu, że amplituda w pierwszym rzędzie to całka z odpowiednim mianownikiem, w drugim diagramie wprowadzono wyjątkowo linię poziomą).

$$\Delta E^{(2)} = \text{diagram 1}_{(1)} = \text{diagram 2}$$

Wkład do energii w trzecim rzędzie otrzymujemy wstawiając do diagramu na energię amplitudę w drugim rzędzie. W prawym diagramie zaznaczono obecność dwóch mianowników.

$$\Delta E^{(3)} = \text{diagram 1}_{(2)} = \text{diagram 2}$$

Jako ostatni przykład iteracyjnego odtwarzania kolejnych rzędów rachunku zaburzeń rozważono wkład do energii w czwartym rzędzie uzyskany w modelu CCSD. Poniżej przedstawiono (obok wyrażenia na energię) wkłady do amplitudy $T_2^{(3)}$. Pierwszy reprezentuje wkład do T_2 od amplitudy T_1 w drugim rzędzie (liczby w nawiasie obok dolnego wierzchołka wskazują rząd amplitudy), drugi odnosi się do wkładu pochodzącego od amplitudy T_2 w drugim rzędzie. W pozostałych dwóch diagramach w miejsce dolnych amplitud należy wstawić amplitudy $T_2^{(1)}$.

$$\Delta E^{(4)} = \text{diagram} \quad (3)$$

$$\text{diagram} \quad (3) = \text{diagram} \quad (2) + \text{diagram} \quad (2) + \text{diagram} \quad 3 + \text{diagram} \quad 4$$

Liczby pod diagramami informują o liczbie diagramów otrzymanych po wprowadzeniu w miejsce dolnych wierzchołków amplitud w odpowiednich rzędach wraz z dołączonymi na wszystkie możliwe sposoby strzałkami. Sumaryczna liczba diagramów czwartego rzędu generowanych w metodzie CCSD wynosi 23. Do kompletnego czwartego rzędu (39 diagramów) brakuje jeszcze 16 diagramów generowanych po włączeniu do schematu iteracyjnego operatora T_3 .

Model CCSDT

W modelu CCSDT rozwinięcie klasterowe urywa się na operatorze T_3 , należy zatem rozważyć dodatkowe równanie na amplitudy t_{ijk}^{abc} . Niezależnie od tego modyfikacji ulegają także równania na amplitudy t_i^a oraz t_{ij}^{ab} , ponieważ należy uwzględnić wkład od operatora T_3 do tychże równań, nieobecny w modelu CCSD.

$$D_{ijk}^{abc} \begin{array}{c} i \\ \swarrow \\ a \\ \swarrow \\ j \\ \swarrow \\ b \\ \swarrow \\ k \\ \swarrow \\ c \end{array} = \begin{array}{c} | \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \end{array} + \begin{array}{c} | \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \end{array} + \begin{array}{c} | \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \end{array} + \dots$$

Wkład do równania T w najniższym rzędzie powstaje z pierwszego diagramu po prawej stronie powyższego równania. Podstawiając w miejsce amplitudy T_2 jej wartość w rzędzie pierwszym otrzymujemy wkład do operatora T_3 w rzędzie drugim. Zauważmy, że operator T_3 nie zawiera składników w rzędzie pierwszym (nie da się skonstruować operatora posiadającego sześć linii za pomocą jednego operatora V_N). Wszystkie wkłady do operatora T_3 w rzędach: pierwszym, drugim i trzecim zostały przedstawione na poniższym rysunku. Zwróćmy uwagę, że diagramy składające się na $T_3^{(3)}$ skonstruowane zostały w oparciu o wyraz $T_2^{(2)}$. Sumaryczna liczba diagramów antysymetryzowanych mających udział w operatorze $T_3^{(3)}$ (po dodaniu strzałek i zastąpieniu operatora T_2 przez $T_2^{(2)}$) jest dość pokaźna).

$$\begin{array}{l} (1) \\ \begin{array}{c} \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \end{array} = 0 \\ (2) \\ \begin{array}{c} \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \end{array} = \begin{array}{c} | \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \end{array} \\ (3) \\ \begin{array}{c} \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \end{array} = \begin{array}{c} | \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \end{array} (2) + \begin{array}{c} | \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \end{array} (2) + \begin{array}{c} | \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \\ \swarrow \end{array} \end{array}$$

Model CCSDTQ

Podobne obserwacje stosują się do modelu CCSDTQ. W tym przypadku mamy dodatkowe równanie na amplitudy operatora T_4 , jeden wkład do równania na amplitudy operatora T_2 (równanie to staje się kompletne czyli nie zmienia się po zmianie modelu na wyższy) oraz kilka nowych wkładów diagramatycznych w równaniu na amplitudy T_3 .

$$D_{ijkl}^{abcd} \begin{array}{c} i \\ \swarrow \\ a \\ \swarrow \\ j \\ \swarrow \\ b \\ \swarrow \\ k \\ \swarrow \\ c \\ \swarrow \\ l \\ \swarrow \\ d \end{array} = \begin{array}{c} | \\ \hline \swarrow \searrow \\ \swarrow \searrow \\ \swarrow \searrow \end{array} + \begin{array}{c} | \\ \hline \swarrow \searrow \\ \swarrow \searrow \\ \swarrow \searrow \end{array} + \dots$$

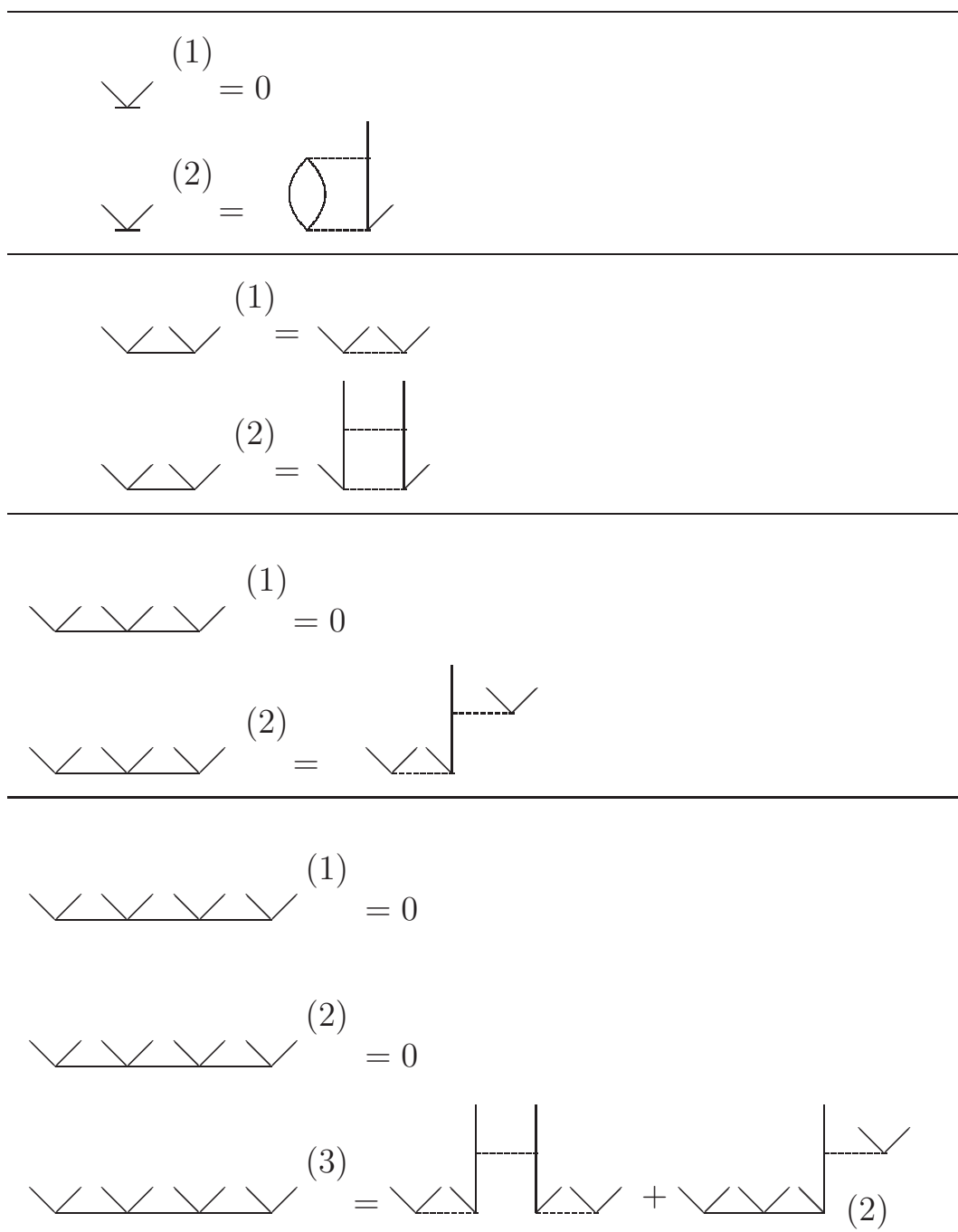
Podobnie jak w poprzednim modelu podajemy postać operatora T_4 w trzech najniższych rzędach. w pierwszym i drugim operator T_4 przyjmuje wartość zerową (nie da się go skonstruować za pomocą jednego operatora V_N lub dwóch operatorów V_N tworzących spójny diagram). Liczba diagramów w trzecim rzędzie, po dodaniu strzałek i uwzględnieniu jawnej formy operatora $T_3^{(2)}$ wynosi 12.

$$\begin{array}{c} \swarrow \searrow \\ \swarrow \searrow \\ \swarrow \searrow \\ \swarrow \searrow \end{array} \quad (1) = 0$$

$$\begin{array}{c} \swarrow \searrow \\ \swarrow \searrow \\ \swarrow \searrow \\ \swarrow \searrow \end{array} \quad (2) = 0$$

$$\begin{array}{c} \swarrow \searrow \\ \swarrow \searrow \\ \swarrow \searrow \\ \swarrow \searrow \end{array} \quad (3) = \begin{array}{c} | \\ \hline \swarrow \searrow \\ \swarrow \searrow \\ \swarrow \searrow \end{array} + \begin{array}{c} | \\ \hline \swarrow \searrow \\ \swarrow \searrow \\ \swarrow \searrow \end{array} \quad (2)$$

Zestawienie najniższych wkładów perturbacyjnych do amplitud operatorów T_1 , T_2 , T_3 i T_4 przedstawia poniższy rysunek.



Znajomość wkładów perturbacyjnych do poszczególnych operatorów klasterowych umożliwia sformułowanie rozwinięcia klasterowego funkcji falowej Ψ_0 . Ponieważ $\Psi_0 = e^T \Phi_0$, wobec czego pełny obraz poprawek do funkcji Ψ_0 otrzymamy po jej rozwinięciu w szereg potęgowy względem operatora T , a następnie rozwijając operatory klasterowe zgodnie z podanymi powyżej zasadami i kompletując składniki tego samego rzędu. Schematycznie możemy to zapisać (do pełnego obrazu składników funkcji Ψ_0 brak jest po prawej stronie poniższych operatorów funkcji Φ_0) dla pierwszego i drugiego rzędu funkcji falowej jako:

$$\begin{aligned} \Psi_0^{(1)} &= \text{diagram 1} \\ \Psi_0^{(2)} &= \text{diagram 2} + \text{diagram 3} + \text{diagram 4} + \text{diagram 5} \\ &\vdots \end{aligned}$$

Pierwsze trzy diagramy w wyrażeniu na drugi rząd pochodzą od składnika liniowego (odpowiednio od operatorów $T_1^{(2)}$, $T_2^{(2)}$ i $T_3^{(2)}$), natomiast składnik czwarty — od wyrazu kwadratowego $T_2^{(1)}T_2^{(1)}/2$.

Niehartree-fockowskie stany referencyjne

Dla kompletności opisu równań w metodzie sprzężonych klasterów podamy poniżej ich postać także dla sytuacji kiedy stan referencyjny nie jest stanem Hartree-Focka. Jak wiemy skutkuje to niezerową wartością składnika jednoelektronowego w operatorze zaburzenia Möllera–Plesseta, tzn. $V_1^N \neq 0$ lub $\langle r||s \rangle \neq 0$. Równanie S zawiera w tej sytuacji dodatkowe cztery wyrazy diagramatyczne (w tym jeden wyraz stały) zapisane w notacji bezstrzałkowej (po dodaniu strzałek otrzymujemy pięć diagramów) poniżej:

$$D_i^a \text{diagram} = \text{diagram 1} + \text{diagram 2} + \text{diagram 3} + \text{diagram 4} + \text{diagram 5}$$

+ wyrazy obecne w równaniu S dla stanu HF

Podobnej modyfikacji podlega równanie D — w tym przypadku mamy trzy dodatkowe diagramy szkieletowe (patrz rysunek poniżej), które przechodzą w pięć diagramów antysymetryzowanych plus, oczywiście, wszystkie diagramy obecne w równaniu D dla stanu hartree-fockowskiego.

$$D_{ij}^{ab} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} = \begin{array}{c} | \\ \diagdown \\ \diagup \end{array} \otimes + \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \otimes + \begin{array}{c} \text{loop} \\ \diagdown \\ \diagup \end{array} \otimes$$

+ wyrazy obecne w równaniu D dla stanu HF

Dla stanu niehartree-fockowskiego mamy także zmodyfikowane wyrażenie na poprawki perturbacyjne do funkcji falowej. Poprawka pierwszego rzędu przyjmuje teraz postać:

$$\Psi_0^{(1)} = \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \end{array} \otimes + \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \end{array}$$

a więc doszedł jeszcze jeden składnik reprezentujący operator T_1 w pierwszym rzędzie (o zerowej wartości dla stanu HF). Dla funkcji falowej w drugim rzędzie liczba dodatkowych diagramów jest znacznie większa — zamieszczono je poniżej. Pełny wkład do funkcji falowej otrzymamy dodając do nich poprawki do $\Psi_0^{(2)}$ otrzymane dla stanu hartree-fockowskiego (przedstawione wcześniej).

$$\Psi_0^{(2)} = \dots + \begin{array}{c} | \\ \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \end{array} \otimes + \begin{array}{c} \text{loop} \\ \text{---} \\ \diagup \end{array} \otimes + \begin{array}{c} \text{loop} \\ \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \end{array} \otimes + \begin{array}{c} | \\ \text{---} \\ \diagup \end{array} \otimes +$$

$$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \end{array} \otimes \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \end{array} \otimes + \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \end{array} \otimes + \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \end{array} \otimes +$$

$$\begin{array}{c} | \\ \diagdown \\ \text{---} \\ \diagup \end{array} \otimes$$

1.3.4 Optymalizacja równań w metodzie sprzężonych kla-sterów

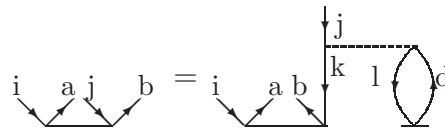
Zaprogramowanie i wyznaczanie wkładów liczbowych po kolei od każdego dia-gramu występującego w równaniu na amplitudy klasterowe wymagałoby z jednej strony dużego wysiłku ze strony programisty, a z drugiej - byłyby kosztowne w kon-kretnych obliczeniach. Szczególnie w przypadku wyższych operatorów klasterowych reorganizacja i optymalizacja równań CC jest szczególnie ważna.

Przy okazji porównywania kosztów obliczania wartości diagramów występują-cych w równaniach metody CC warto zrobić dygresję na temat tzw. rzędu procedu-ry obliczeniowej. Podaje on względną zależność czasu obliczeń od rozmiaru układu i podawany 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 najwyż-sza 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 wirtu-alnych (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 ($k = h + p$). Podstawową metodą pozwalającą na obniżenie rzędu procedury obliczeniowej jest tzw. faktoryzacja.

Faktoryzacja diagramów nieliniowych w metodzie CC

Faktoryzacja, najogólniej, to zabieg, który pozwala znacznie łatwiej zaprogramo-wać i wyznaczyć wkłady od diagramów nieliniowych, tzn. takich, które zbudowane są dla nieliniowych wyrazów rozwinięcia e^T .

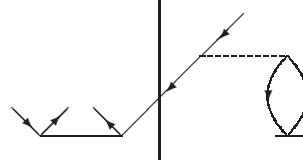
Rozważmy w tym celu diagram występujący w równaniu na T_2 a wywodzący się z wyrażenia $\langle \Phi_{ij}^{ab} | V_2^N T_1 T_2 | \Phi_0 \rangle_{conn}$ o postaci:



Wartość powyższego diagramu możemy uzyskać w jednym kroku jako

$$(e_i + e_j - e_a - e_b) t_{ij}^{ab} = - \sum_{kcd} t_{ik}^{ab} t_l^d \langle kl || jd \rangle \quad n^7$$

i rząd procedury obliczeniowej takiego etapu wynosi n^7 (w diagramie jest 7 linii, cztery otwarte i trzy zamknięte). Faktoryzacja polega na podziale powyższego diagramu na dwa fragmenty (na diagramie podział został zaznaczony pionową linią):



W pierwszej kolejności wyznaczamy wartość fragmentu z prawej strony pionowej linii. Nazwiemy ten fragment diagramem pośrednim i zapiszemy go jako

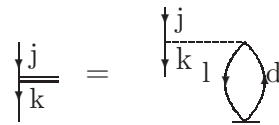
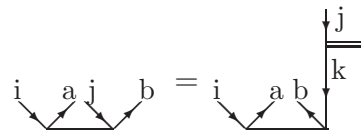


Diagram pośredni ma dwie linie otwarte i stosując poznane wcześniej reguły przypisywania diagramom wyrażeń algebraicznych możemy zapisać powyższe wyrażenie jako:

$$I_j^k = \sum_{dl} t_l^d \langle kl || jd \rangle \quad n^4$$

gdzie I_j^k reprezentuje diagram pośredni. W drugim kroku, korzystając z ustalonej wartości diagramu pośredniego, możemy wyznaczyć wkład do równania



lub algebraicznie

$$(e_i + e_j - e_a - e_b) t_{ij}^{ab} = - \sum_k t_{ik}^{ab} I_j^k \quad n^5$$

Rząd procedury obliczeniowej pierwszego etapu wynosi n^4 a drugiego n^5 , a więc jest zdecydowanie niższy niż w podejściu bezpośrednim, jednoetapowym. Jak widać faktoryzacja diagramów nieliniowych jest operacją ułatwiającą tworzenie programu komputerowego oraz przyspieszającą obliczenia. Rzeczą istotną jest to, że diagram pośredni, pokazany powyżej, może pojawić się nie tylko w równaniu na amplitudy T_2 , ale także w innych równaniach i może być wielokrotnie wykorzystywany. W następnym punkcie przedstawimy rozwinięcie diagramatyczne składające się na tzw. hamiltonian transformowany. Umożliwia ono konstruowanie — w sposób systematyczny — wszelkich możliwych diagramów pośrednich jakie można wprowadzić do równań na amplitudy klasterowe. Wykorzystując uzyskane w ten sposób diagramy pośrednie można tak przegrupować równania na amplitudy klasterowe, że pozostaną w nich wyłącznie wyrazy liniowe. Mówimy wtedy o kwaziliniowym sformułowaniu metody sprzężonych klasterów.

Hamiltonian transformowany

Hamiltonian transformowany, \bar{H}_N , powstaje przez transformację przez podobieństwo standardowego hamiltonianu H

$$\begin{aligned}
 \bar{H}_N = e^{-T} H_N e^T &= (1 - T + \frac{1}{2!} T^2 - \frac{1}{3!} T^3 + \frac{1}{4!} T^4) H_N (1 + T + \frac{1}{2!} T^2 + \frac{1}{3!} T^3 + \frac{1}{4!} T^4) \\
 &= (H_N - T H_N + \frac{1}{2!} T^2 H_N - \dots) (1 + T + \frac{1}{2!} T^2 + \dots) \\
 &= H_N + H_N T + \frac{1}{2!} H_N T^2 + \dots - T H_N - T H_N T - \dots + \frac{1}{2!} T^2 H_N + \dots \\
 &= H_N + [H_N, T] + \frac{1}{2!} [[H_N, T], T] + \dots
 \end{aligned}$$

Wyrażenie to otrzymujemy rozwijając w szereg operatory e^{-T} i e^T . Gdyby do powyższego rozwinięcia zastosować twierdzenie Wicka, to okazałoby się, że wszystkie wyrazy niespójne i niezwiązane znoszą się pozostawiając w rozwinięciu wyłącznie wyrazy spójne. Jednym z elementów dowodu o spójności jest zapis poprzez komutatory, które niejako z definicji, generują wyłącznie wyrazy spójne. W ostatniej równości wskazano tę możliwość grupując początkowe wyrazy tak, by tworzyły komutator. Możemy więc zapisać:

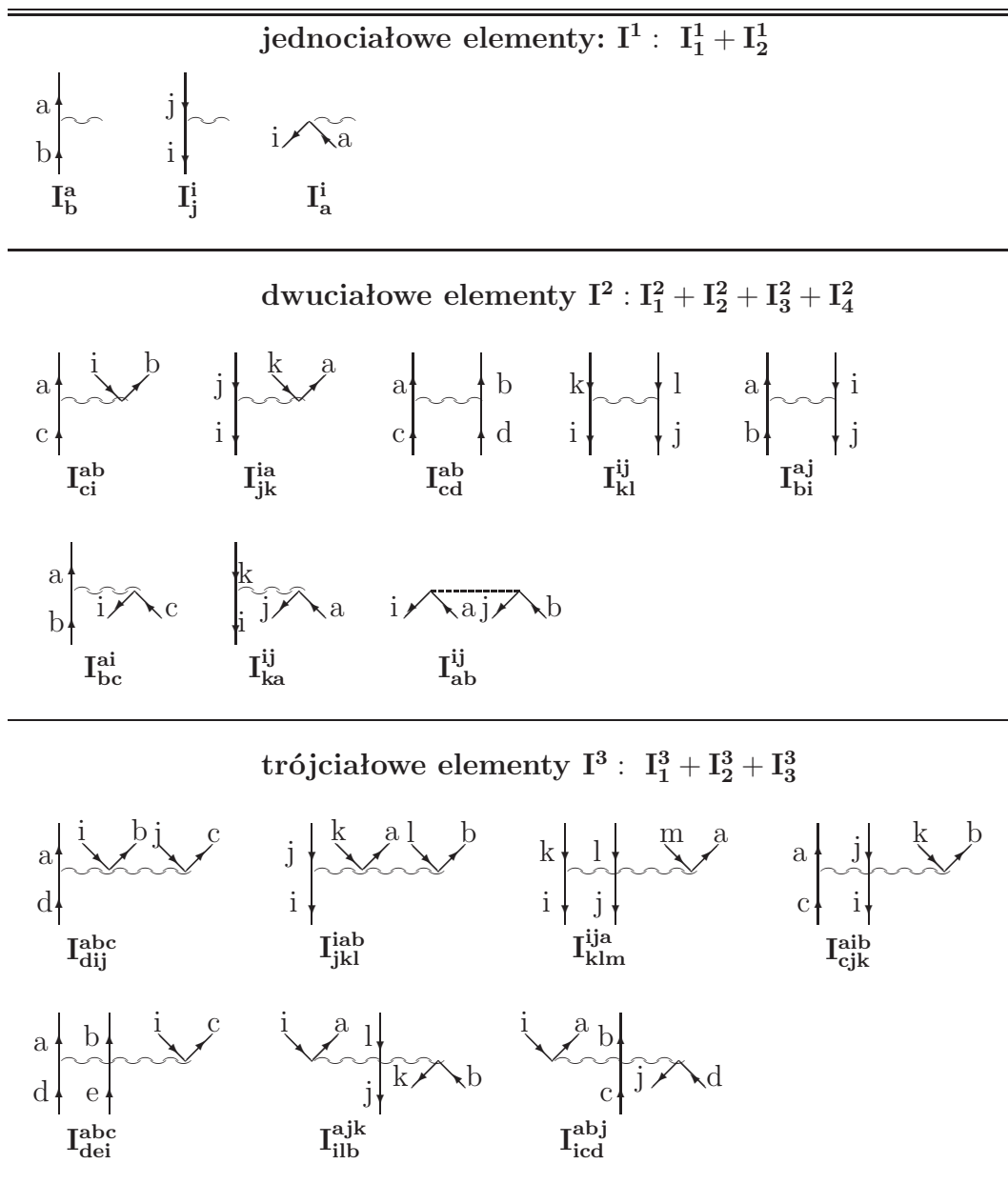
$$\bar{H}_N = e^{-T} H_N e^T = (H_N e^T)_{conn} \quad (1.174)$$

gdzie indeks *conn* wskazuje, że w rozwinięciu pojawiają się wyłącznie diagramy spójne ((1.174)).

Elementy hamiltonianu transformowanego, otrzymywane zgodnie z transformacją (1.174), będziemy oznaczać symbolem I_k^n (I od Intermediate = pośredni), gdzie indeksy n i k informują, że jest to element n -ciałowy, posiadający k linii anihilacyjnych:

$$\bar{H}_N = I^o + \sum_{k=0}^2 I_k^1 + \sum_{k=0}^4 I_k^2 + \sum_{k=0}^3 I_k^3 + \sum_{k=0}^3 I_k^4 + \dots \quad (1.175)$$

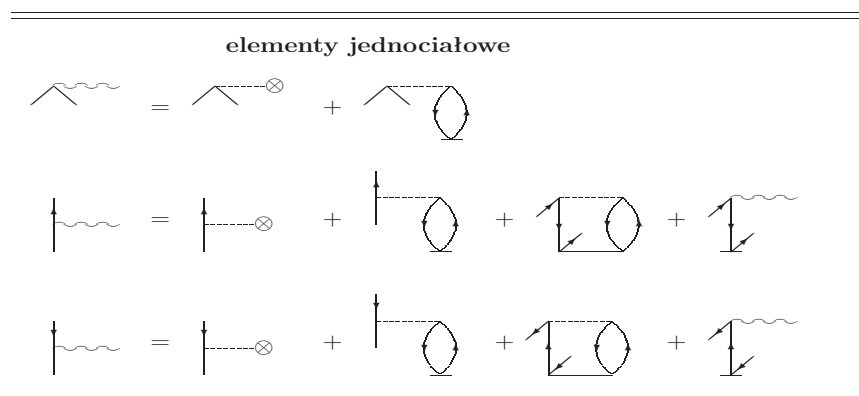
Innymi słowy element I_k^n , zapisany w formie diagramatycznej, składa się z $2n$ linii, przy czym k linii znajduje się pod wertechem. Na poniższym rysunku, rys. 1.2, przedstawiliśmy możliwe formy jednociąlowych, dwuciąlowych i trójciąlowych elementów operatora \bar{H}_N . Zauważmy, że nie zostały uwzględnione składniki operatora \bar{H}_N bez linii anihilacyjnych, jako że stanowią one elementy równań na amplitudy klasterowe, omówione szczegółowo w poprzednich punktach niniejszego rozdziału.



Rysunek 1.2: Diagramatyczna reprezentacja elementów hamiltonianu transformowanego (oznaczanych jako I_k^n , tj. n -ciałowy element posiadający k linii anihilacyjnych dla $n=1$ do 3).

Konstrukcja diagramów składających się na dany element operatora \bar{H}_N przebiega tak samo jak w przypadku składników równań CC. Mając do dyspozycji “cegielki” w postaci elementów operatora H_N oraz diagramatyczną reprezentację operatorów klasterowych budujemy diagramy, których linie otwarte są zdeterminowane przez formę składnika \bar{H}_N . Na poniższym rysunku (rys. 1.3) przedstawiono wkłady diagramatyczne do trzech elementów jednociąlowych operatora \bar{H}_N , przedstawionych na rys. (1.2). Założono sytuację bardziej ogólną tzn. niehartree-fockowski stan referencyjny. Operator I_2^1 , tzn. taki, który zawiera tylko dwie linie i są to linie anihilacyjne można skonstruować na jeden sposób, a jeżeli dodać do tego całkę jednoelektronową o postaci analogicznej jak I_2^1 , to otrzymamy dwa wkłady diagramatyczne.

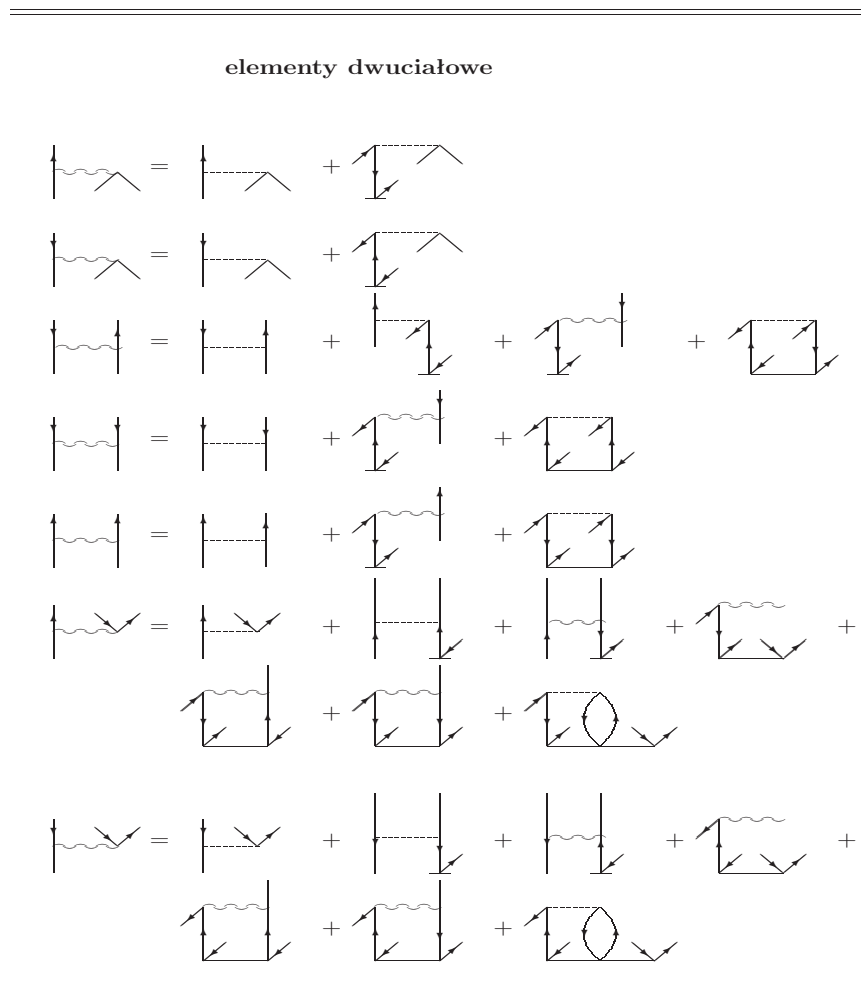
Składniki I_1^1 zawierają pięć wkładów diagramatycznych, mimo iż na poniższym rysunku widnieją tylko cztery. Ostatni z diagramów zawiera bowiem jako werteks górny nie całkę, lecz wyznaczony wcześniej element I_2^1 . Wykorzystanie, przy konstrukcji elementów \bar{H}_N , wcześniej zdefiniowanych elementów tego operatora jest zabiegiem, który ułatwia i upraszcza kodowanie oraz przyspiesza obliczenia. Zauważmy, że jednociąlowe elementy operatora \bar{H}_N są kompletne już na poziomie modelu CCSD, tzn. że dołączenie do rozwinięcia klasterowego operatora T_3 nie generuje żadnego dodatkowego wkładu.



Rysunek 1.3: Diagramatyczna reprezentacja jednociąlowych elementów \bar{H} .

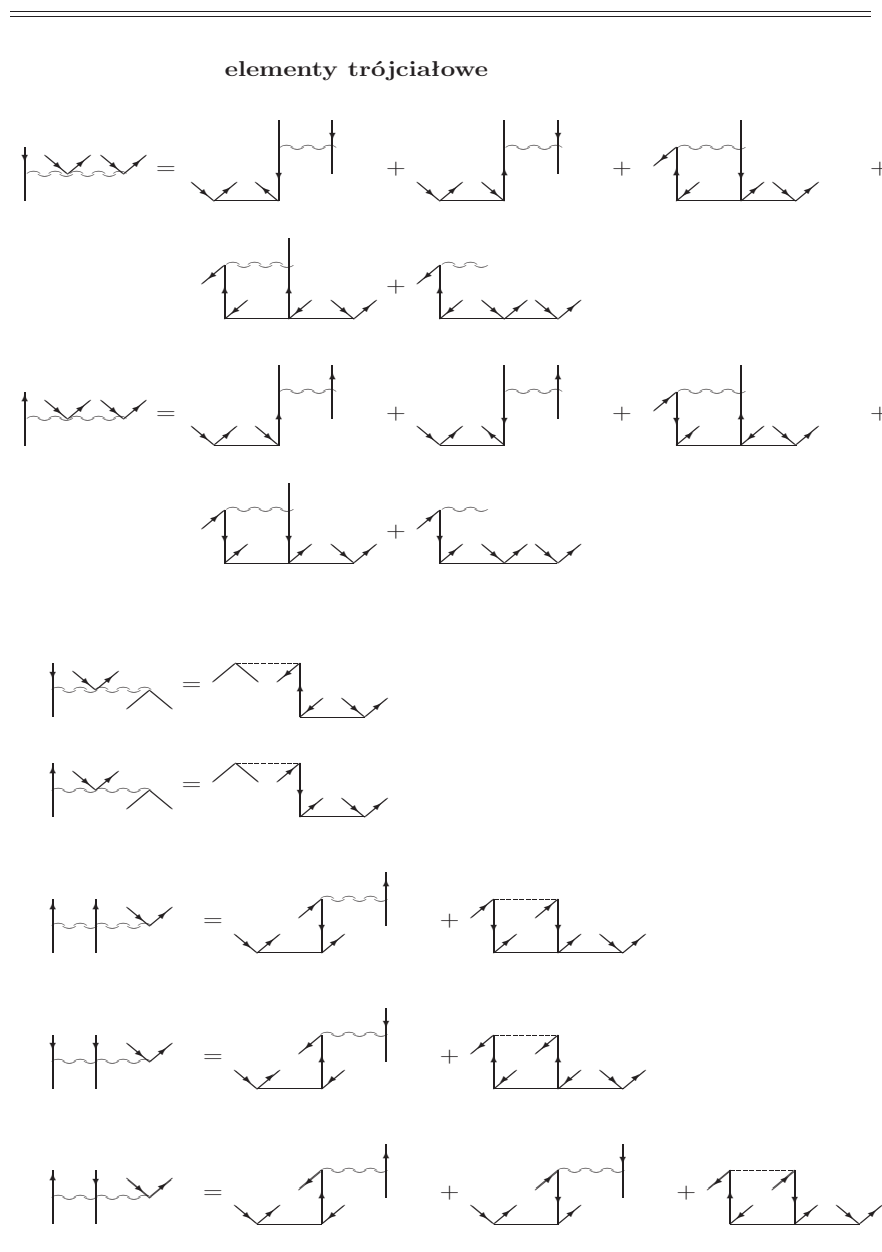
Na kolejnym rysunku (rys. 1.4) przedstawiono wkłady diagramatyczne do dwu-ciąlowych elementów operatora \bar{H}_N . W tym przypadku liczba diagramów zawiera się w przedziale od dwóch (dla I_3^2) do 13 dla dla elementu I_1^2 . W tym ostatnim elemencie pojawia się jeden wkład od operatora T_3 , zatem w modelu CCSD nie jest

on kompletny. Należy zwrócić uwagę na fakt, że liczba diagramów składających się na konkretny element może zależeć od kierunku strzałek. Dla bardziej precyzyjnej definicji składników \bar{H}_N dodajemy także informacje o kierunku strzałek, np. element $I_2^2(pp)$ oznacza diagram z dwiema liniami anihilacyjnymi o charakterze cząstkowym (strzałki skierowane ku górze).



Rysunek 1.4: Diagramatyczna reprezentacja dwuciałowych elementów \bar{H} .

Ostatni rysunek (1.5) przedstawia wkłady do trójciałowych elementów operatora \bar{H}_N . Większość z nich została przedstawiona z wykorzystaniem wcześniej zdefiniowanych składników \bar{H}_N . Niektóre z nich dla kompletności wymagają obecności operatora T_4 .



Rysunek 1.5: Diagramatyczna reprezentacja trójciałowych elementów \bar{H} .

Tabela 1.3: Ogólne wyrażenia na liczbę diagramów antysymetryzowanych dla składowych hamiltonianu transformowanego (\bar{H}) [15].

$\bar{H}^a)$	HF	nie-HF
	n parzyste	
I_1^n	$\frac{n^2}{4} + \frac{7}{2}n + 3$	$\frac{n^2}{4} + \frac{7}{2}n + 4$
$I_2^n(pp) = I_2^n(hh)$	$\frac{n}{2} + 2$	$\frac{n}{2} + 2$
$I_2^n(hp)$	$n + 2$	$n + 2$
I_3^n	1	1
	n nieparzyste	
$I_1^{n^b)}$	$\frac{n^2}{4} + \frac{7}{2}n + \frac{9}{4} - 3\delta_{1n}$	$\frac{n^2}{4} + \frac{7}{2}n + \frac{13}{4} - 3\delta_{1n}$
$I_2^n(pp) = I_2^n(hh)$	$\frac{n}{2} + \frac{3}{2}$	$\frac{n}{2} + \frac{3}{2}$
$I_2^n(hp)$	$n + 2$	$n + 2$
I_3^n	1	1

a) nie uwzględniono wyrazu stałego w przypadku kiedy $n \leq 2$

b) δ_{1n} oznacza deltę Kroneckera

Aby umożliwić Czytelnikowi samodzielne generowanie wkładów diagramatycznych do dowolnych operatorów \bar{H}_N podajemy także ogólne wyrażenia na liczbę tychże diagramów. Zostały one wyprowadzone w pracy [15]. Poniżej (Tabele 1.3-1.4) podajemy ogólne wyrażenia na liczbę diagramów antysymetryzowanych i diagramów Goldstone'a dla poszczególnych elementów hamiltonianu transformowanego (I_k^n). Natomiast w Tabeli 1.5 przedstawiamy konkretne liczby diagramów dla przypadków, w których $n=1$ do 6.

Dla składowych typu I_2^n liczba diagramów zależy, czy są to elementy $I_2^n(pp)$ czy $I_2^n(hp)$. Oczywiście $I_2^n(hh) = I_2^n(pp)$, gdzie h (od *hole*) oznacza linie dziurową a p (od *particle*) – cząstkową (pod werteksem czyli anihilacyjną). Natomiast element typu I_4^2 , tj. z czterema liniami anihilacyjnymi, zawiera tylko całkę. Jak widać z powyższych tabel w przypadku diagramów Goldstone'a należy dokonać jeszcze podziału w obrębie $I_2^n(hp)$ na diagramy drabinkowe (*ang. ladder*) oraz na tzw. diagramy pierścieniowe (*ang. ring*), albowiem liczba diagramów Goldstone'a dla tych dwóch przypadków jest inna. Ponadto elementy \bar{H} z trzema liniami anihilacyjnymi, zawierają zawsze po jednym wyrazie (diagramie) niezależnie od tego, czy rozważamy diagramy antysymetryzowane czy też Goldstone'a.

Tabela 1.4: Ogólne wyrażenia na liczbę diagramów Goldstone'a dla składowych hamiltonianu transformowanego (\bar{H}) [15].

$\bar{H}^{(a)}$	HF	nie-HF
	n parzyste	
I_1^n	$\frac{n^2}{2} + \frac{15n}{2} + 5$	$\frac{n^2}{2} + \frac{15n}{2} + 6$
$I_2^n(pp) = I_2^n(hh)$	$\frac{n}{2} + 2$	$\frac{n}{2} + 2$
$I_2^n(hp)^b$	$n + 4$	$n + 4$
$I_2^n(hp)^c$	$n + 2$	$n + 2$
I_3^n	1	1
	n nieparzyste	
$I_1^{n^d}$	$\frac{n^2}{2} + \frac{15n}{2} + 5 - 7\delta_{1n}$	$\frac{n^2}{2} + \frac{15n}{2} + 6 - 7\delta_{1n}$
$I_2^n(pp) = I_2^n(hh)$	$\frac{n}{2} + \frac{3}{2}$	$\frac{n}{2} + \frac{3}{2}$
$I_2^n(hp)^b$	$n + 4$	$n + 4$
$I_2^n(hp)^c$	$n + 2$	$n + 2$
I_3^n	1	1

- a) nie uwzględniono wyrazu stałego w przypadku kiedy $n \leq 2$
b) tzw. pierścieniowy typ diagramów
c) tzw. drabinkowy typ diagramów
d) δ_{1n} oznacza deltę Kroneckera

Tabela 1.5: Liczba diagramów antysymetryzowanych i diagramów Goldstone'a dla jedno-, dwu-, trój-, cztero-, pięcio- oraz sześćo-ciałowych elementów \bar{H} [15].

n	\bar{H}	Diagramy antysymetr.		Diagramy Goldstone'a	
		HF	nie-HF	HF	nie-HF
1	I_1^1	3	4 ^{a)}	6	7 ^{a)}
	I_2^1	1	1 ^{a)}	2	2 ^{a)}
2 ^{a)}	I_1^2	11	12	22	23
	$I_2^2(pp) = I_2^2(hh)$	3	3	3	3
	$I_2^2(hp)^b$	4	4	6	6
	$I_2^2(hp)^c$	4	4	4	4
	I_3^2	1	1	1	1
3	I_1^3	15	16	32	33
	$I_2^3(pp) = I_2^3(hh)$	3	3	3	3
	$I_2^3(hp)^b$	5	5	7	7
	$I_2^3(hp)^c$	5	5	5	5
	I_3^3	1	1	1	1
4	I_1^4	21	22	43	44
	$I_2^4(pp) = I_2^4(hh)$	4	4	4	4
	$I_2^4(hp)^b$	6	6	8	8
	$I_2^4(hp)^c$	6	6	6	6
	I_3^4	1	1	1	1
5	I_1^5	26	27	55	56
	$I_2^5(pp) = I_2^5(hh)$	4	4	4	4
	$I_2^5(hp)^b$	7	7	9	9
	$I_2^5(hp)^c$	7	7	7	7
	I_3^5	1	1	1	1
6	I_1^6	33	34	68	69
	$I_2^6(pp) = I_2^6(hh)$	5	5	5	5
	$I_2^6(hp)^b$	8	8	10	10
	$I_2^6(hp)^c$	8	8	8	8
	I_3^6	1	1	1	1

a) nie uwzględniono wyrazu stałego

b) tzw. pierścieniowy typ diagramów

c) tzw. drabinkowy typ diagramów

Kwaziliniowa postać równań CC

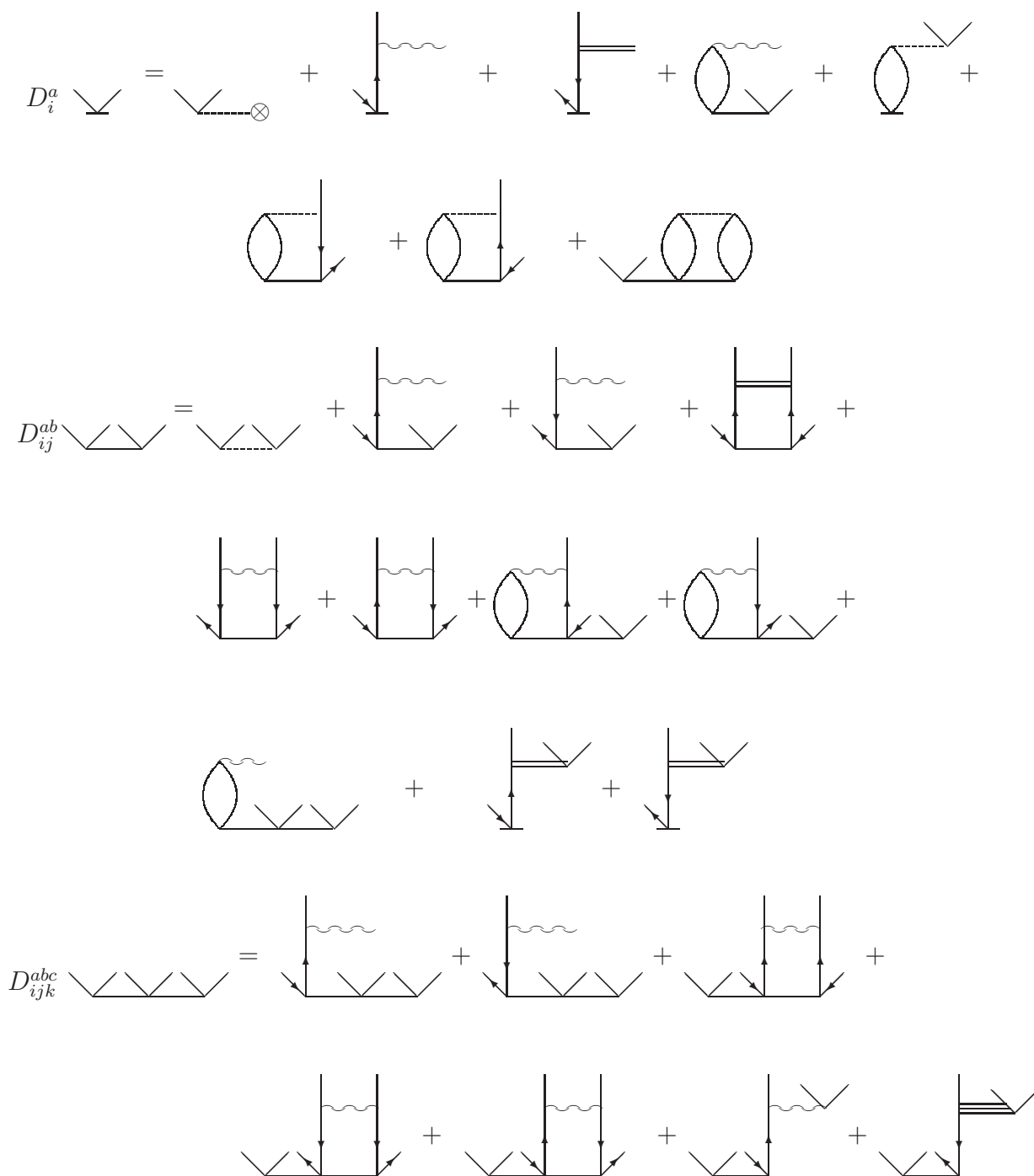
Kwaziliniową formę równań modelu CCSDT przedstawia rys. 1.6. Jak widać wszystkie wkłady nieliniowe zostały sfaktoryzowane i w równaniu występują tylko amplitudy i elementy hamiltonianu transformowanego (kompletne, które zaznaczymy graficznie linią falistą, patrz. rys. 1.3-1.4 lub niekompletne, które przedstawiono na rys. 1.7 i, w odróżnieniu od form kompletnych, zaznaczono używając podwójnych lub potrójnych linii w miejsce falistych).

Wszystkie składniki występujące w kwaziliniowych postaciach równań są liniowe, czyli w każdym diagramie pojawia się tylko jeden operator klasterowy. Ułatwia to programowanie poszczególnych wyrażeń diagramatycznych i wektoryzacja takiego programu pojawia się niejako w sposób naturalny, gdyż każdy składnik jest iloczynem dwóch wielkości: jedna to całka lub diagram pośredni (czyli element hamiltonianu transformowanego, kompletny lub niekompletny) a druga to amplituda T .

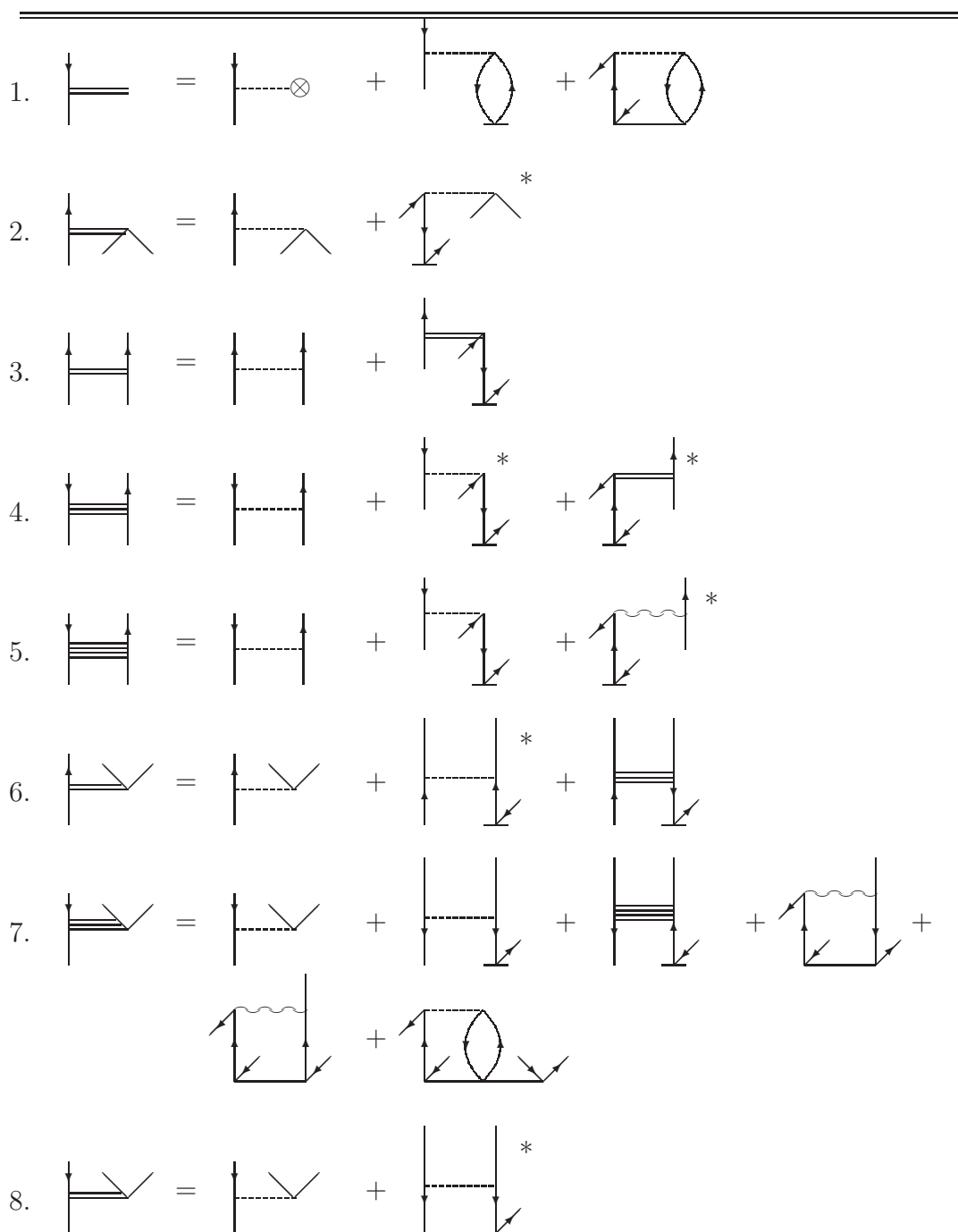
Należy również wspomnieć, że istnieje prosta formuła pozwalająca na obliczanie rzędu procedury obliczeniowej dla każdego wyrazu diagramatycznego kwaziliniowej postaci równań CC. Mianowicie, dla wkładu w formie, $I_k^n T_m$, rząd procedury obliczeniowej wynosi $n^{2(n+m)-k}$. Podany powyżej wzór ogólny na rząd procedury obliczeniowej, odnoszący się do poszczególnych składników równania na T_m , można jeszcze bardziej uszczegółowić zakładając, że k linii anihilacyjnych zawiera k_{occ} linii anihilacyjnych dziurowych i k_{vir} linii anihilacyjnych cząstkowych. W takim przypadku rząd procedury obliczeniowej będzie się wyrażał jak $n_{occ}^{n+m-(k-k_{occ})} n_{vir}^{n+m-(k-k_{vir})}$. Zakładając, iż $n_{vir} > n_{occ}$, co ma zwykle miejsce w standardowych obliczeniach, możemy za krok determinujący szybkość metody wybrać ten wyraz, w którym n_{vir} znajduje się w wyższej potęgde. Np. dla równania T_5 będzie to składnik $I_2^2(pp)T_5$ oraz $I_2^3(pp)T_5$, dla których rząd procedury obliczeniowej wyniesie ($k_{occ}=0, k_{vir}=2$) $n_{occ}^5 n_{vir}^7$. Podobne postępowanie możemy zastosować także przy określaniu rzędu procedury obliczeniowej dla elementów \bar{H} , patrz rys. 1.3-1.5.

1.3.5 Warianty przybliżone metody sprzężonych klasterów

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. Zilustrujemy 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, któ-



Rysunek 1.6: Diagramatyczna postać kwaziliniowej formy równań modelu CCSDT.



Rysunek 1.7: Diagramy pośrednie do kwaziliniowych postaci równań w modelu CCSDT.

* oznacza, iż dany diagram pośredni należy pomnożyć przez współczynnik $\frac{1}{2}$ wynikający z symetrii odpowiedniego diagramu w równaniu na amplitudy.

ra jest zdefiniowana przez poniższe równania:

$$\begin{aligned} D_i^a t_i^a &= \langle \Phi_i^a | V_N e^{T_1+T_2+T_3} | \Phi_0 \rangle_{conn} \\ D_{ij}^{ab} t_{ij}^{ab} &= \langle \Phi_{ij}^{ab} | V_N e^{T_1+T_2+T_3} | \Phi_0 \rangle_{conn} \\ D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} &= \langle \Phi_{ijk}^{abc} | V_N T_2 | \Phi_0 \rangle_{conn} \end{aligned} \quad (1.176)$$

Jak widać w wariancie 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 . Zauważmy, że proces samouzgodnienia dotyczy w tym przypadku tylko amplitud T_1 i T_2 , tzn. amplitudy operatora T_3 są funkcją amplitud T_1 i T_2 , ale nie amplitud T_3 . Ze względu na prostą formę równania na amplitudy T_3 wariant CCSDT-1 jest stosunkowo łatwy w realizacji. W dodatku gwarantuje on poprawność energii do czwartego rzędu włącznie. 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 :

$$D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} = \langle \Phi_{ijk}^{abc} | V_N (T_2 + T_2^2/2) | \Phi_0 \rangle_{conn} \quad (1.177)$$

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

$$D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} = \langle \Phi_{ijk}^{abc} | V_N e^{T_1+T_2} | \Phi_0 \rangle_{conn} \quad (1.178)$$

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

$$\begin{aligned} D_i^a t_i^a &= \langle \Phi_i^a | V_N e^{T_1+T_2+T_3} | \Phi_0 \rangle_{conn} \\ D_{ij}^{ab} t_{ij}^{ab} &= \langle \Phi_{ij}^{ab} | V_N e^{T_1+T_2+T_3+T_4} | \Phi_0 \rangle_{conn} \\ D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} &= \langle \Phi_{ijk}^{abc} | V_N e^{T_1+T_2+T_3} | \Phi_0 \rangle_{conn} \\ D_{ijkl}^{abcd} t_{ijkl}^{abcd} &= \langle \Phi_{ijkl}^{abcd} | V_N (T_3 + T_2^2/2) | \Phi_0 \rangle_{conn} \end{aligned} \quad (1.179)$$

$$D_{ijkl}^{abcd} t_{ijkl}^{abcd} = \langle \Phi_{ijkl}^{abcd} | V_N (T_3 + T_2^2/2) | \Phi_0 \rangle_{conn} \quad (1.180)$$

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 $T_2^2/2$. Wkłady te wyznaczają operator T_4 w najniższym tj. trzecim rzędzie, a metoda jako całość uzyskuje status metody poprawnej do 5 rzędu rachunku zaburzeń.

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 wyznaczane dopiero po uzbieźnieniu procesu iteracyjnego. Jeden z najpopularniejszych

wariantów metody sprzężonych klasterów określany skrótem CCSD(T) jest zdefiniowany na podobnej zasadzie. Rozwiązując (tzn. iterując aż do uzbieżnienia) 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} :

$$D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} = \langle \Phi_{ijk}^{abc} | V_N T_2 | \Phi_0 \rangle_{conn} \quad (1.181)$$

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

$$E(T_3) = \langle \Phi_0 | T_1^\dagger V_N T_3 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | T_2^\dagger V_N T_3 | \Phi_0 \rangle \quad (1.182)$$

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

$$E_{CCSD(T)} = E_{CCSD} + E(T_3) \quad (1.183)$$

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 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.

Należy również wspomnieć, iż włączenie operatora T_n do rozwinięcia klasterowego w sposób pełny tworzy metodę poprawną do $\text{entier}(\frac{3n}{2})$ -tego rzędu rachunku zaburzeń, gdzie funkcja $\text{entier}(x)$ oznacza największą liczbę całkowitą k nie większą od x . Tak więc uwzględnienie w rozwinięciu operatora T_3 generuje metodę poprawną do czwartego rzędu rachunku zaburzeń, po włączeniu operatora T_4 otrzymuje się metodę poprawną do szóstego rzędu, ta sama operacja wykonana dla operatora T_5 tworzy metodę poprawną do siódmego rzędu, i tak dalej. Występuje wyraźne zróżnicowanie pomiędzy parzystymi i nieparzystymi operatorami klasterowymi. Dla operatorów nieparzystych, zapiszmy je ogólnie jako T_{2n+1} , wkład w najniższym rzędzie (w tym przypadku będzie to wkład w rzędzie $2n$) generuje metodę poprawną do $(3n+1)$ -ego rzędu, natomiast pełne włączenie tego samego operatora nie podwyższa już dalej poziomu poprawności metody. Przykładem może być operator T_3 , który włączony do równań CC w najniższym rzędzie daje metodę (CCSDT-1) poprawną do czwartego rzędu, i podobny rząd poprawności wykazuje metoda CCSDT z kompletnym uwzględnieniem operatora T_3 . Dla parzystego operatora klasterowego, T_{2n} , jego najprostsze (w rzędzie $(2n-1)$) włączenie do schematu iteracyjnego tworzy metodę poprawną do $(3n-1)$ -ego rzędu, natomiast kompletny rachunek w zakresie tego operatora generuje metodę poprawną w rzędzie $(3n)$. Zilustrujmy to na przykładzie najprostszyc operatorów: dla $n = 1$ najniższy rząd operatora T_{2n} czyli operatora T_2

daje metodę poprawną do rzędu drugiego (metoda MBPT(2)) a jego pełne włączenie (dla stanów hartree-fockowskich) — metodę poprawną do trzeciego rzędu MBPT. Dla operatora T_4 , $n = 2$ poprawność metody odpowiadająca najprostszemu i pełnemu włączeniu operatora wynosi 5-ty i 6-ty rząd, odpowiednio. Dla T_6 ($n = 3$) mamy odpowiednio 8 i 9. Z powyższych rozważań wynika, że przez włączenie do rozwinięcia klasterowego operatora T_5 w najniższym rzędzie, otrzymujemy metodę poprawną do siódmego rzędu rachunku zaburzeń i ten sam poziom poprawności powstaje przy pełnym włączeniu tegoż operatora. Zatem aby uzyskać metodę poprawną do ósmego rzędu rachunku zaburzeń należy włączyć do rozwinięcia klasterowego operator T_6 .

1.3.6 Uwagi końcowe dotyczące metody sprzężonych klasterów

Podsumowując przedstawiony opis teorii sprzężonych klasterów i jej modeli obliczeniowych możemy wskazać na cztery podstawowe cechy:

- wymiarowa ekstensywność
- dobra zbieżność korelacji dynamicznej
- sumowanie do nieskończoności diagramów wielociałowego rachunku zaburzeń
- możliwość zdefiniowania schematu iteracyjnego korespondującego z rzędami wielociałowego rachunku zaburzeń

Cecha pierwsza gwarantuje poprawne skalowanie się energii z rozmiarem układu. Rozważmy dla przykładu sytuację, kiedy molekula AB składa się z dwóch nieoddziałujących fragmentów A i B , i jest opisywana funkcją referencyjną $\Phi_{AB} = \Phi_A \Phi_B$. Funkcję dokładną oznaczoną jako Ψ_{AB} w metodzie sprzężonych klasterów otrzymujemy:

$$\Psi_{AB} = \exp(T_{AB})|\Phi_{AB}\rangle = \exp(T_A)|\Phi_A\rangle\exp(T_B)|\Phi_B\rangle = \Psi_A\Psi_B \quad (1.184)$$

Podstawiając powyższą zależność do równania Schrödingera dla układu AB

$$H_{AB}\Psi_{AB} = E_{AB}\Psi_{AB} \quad (1.185)$$

możemy łatwo wykazać, że

$$E_{AB} = E_A + E_B \quad (1.186)$$

Przypomnijmy, że układ jest nieoddziałujący (fragmenty rozdzielone na dużą odległość) wobec czego hamiltonian całości zapisujemy jako

$$H_{AB} = H_A + H_B \quad (1.187)$$

Mamy więc

$$\begin{aligned}
 H_{AB}\Psi_{AB} &= (H_A + H_B)\Psi_A\Psi_B \\
 &= (H_A + H_B)\Psi_A\Psi_B \\
 &= (H_A\Psi_A)\Psi_B + \Psi_A(H_B\Psi_B) \\
 &= (E_A + E_B)\Psi_{AB}
 \end{aligned}$$

Ekstensywność wymiarowa dotyczy nie tylko pełnych modeli metody, ale także wszystkich wariantów przybliżonych charakteryzujących się rozwinięciem energii układu na diagramy związane.

Przez dobrą zbieżność korelacji dynamicznej rozumiemy to, jak szybko ze wzrostem krotności wzbudzenia uwzględnianego w rozwinięciu klasterowym, dochodzimy do wartości dokładnej, czyli do wartości energii korelacji otrzymanej metodą FCI. Porównując, np. % energii korelacji dla różnych wariantów metody CC z wariantami metody CI (która będzie omówiona w następnym punkcie) widać, iż zbieżność jest dużo lepsza dla CC, a czas obliczeń mniej więcej porównywalny [7].

Ponadto każdy wybrany model metody CC związany jest z sumowaniem do nieskończoności wybranych klas diagramów wielociałowego rachunku zaburzeń, np. liniowy model CCD (uwzględniający tylko dwukrotnie wzbudzone konfiguracje) odpowiada wysumowaniu do nieskończoności diagramów typu “*doubles*”. W rzędzie drugim i trzecim MBPT występują tylko tego typu diagramy. W rzędzie czwartym są też inne wkłady już nie uwzględniane w modelu LCCD.

1.4 Metoda oddziaływania konfiguracji

W metodzie oddziaływania konfiguracji punktem wyjścia jest liniowe rozwinięcie funkcji falowej:

$$\Psi = \sum_{i=1}^K c_i \Phi_i \quad (1.188)$$

i skonstruowane w oparciu o tę funkcję wyrażenie na wartość oczekiwaną hamiltonianu. Celem naszych zabiegów jest skonstruowanie metody pozwalającej rozwiązać równanie Schrödingera

$$H\Psi_k = E_k\Psi_k \quad (1.189)$$

Na tym etapie zapis hamiltonianu w postaci normalnej (H_N) lub standardowej (H) jest sprawą nieistotną wobec czego pozostaniemy przy formie standardowej. Przypomnijmy, że energię układu dla dowolnej funkcji falowej Ψ' (niekoniecznie spełniającej

równanie Schrödingera) zapisujemy zgodnie z postulatami mechaniki kwantowej jako wartość oczekiwaną hamiltonianu

$$\epsilon = \frac{\langle \Psi' | H \Psi' \rangle}{\langle \Psi' | \Psi' \rangle} = \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle \quad (1.190)$$

gdzie ϵ ma sens energii układu dla funkcji próbnej Ψ' . Łatwo pokazać (dowód pominiemy w niniejszych rozważaniach), że:

wartość oczekiwana hamiltonianu wyznaczona dla dowolnej funkcji Ψ' nie jest nigdy mniejsza od jego ścisłej wartości własnej E_0 odpowiadającej stanowi podstawowemu.

Powyższe twierdzenie jest treścią zasady wariacyjnej (która zresztą może być uogólniona na stany wzbudzone).

Z zasady wariacyjnej wynika natychmiast przepis jak znaleźć funkcję, będącą najlepszym przybliżeniem dokładnej funkcji falowej, stanowiącej rozwiązanie równania Schrödingera. Sposób wyboru wskazuje **metoda wariacyjna**. Istota metody wariacyjnej zasadza się na minimalizacji funkcjonału (1.190) po wcześniejszym wprowadzeniu do funkcji Ψ' tzw. parametrów wariacyjnych:

$$\Psi' = \Psi'(c_1, c_2, \dots, c_k; r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (1.191)$$

(c_1, c_2, \dots to parametry wariacyjne; r_1, r_2, \dots reprezentują współrzędne przestrzenne i spinowe elektronów). Wyznaczana energia będzie więc funkcją parametrów wariacyjnych:

$$\epsilon = \epsilon(c_1, c_2, \dots, c_k) \quad (1.192)$$

Szukając minimum funkcji $\epsilon(c_1, c_2, \dots, c_k)$ wyznaczamy wartość parametrów c_1, c_2, \dots z równań:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial c_i} = 0 \quad \text{dla } i = 1, \dots, k \quad (1.193)$$

W przypadku metody oddziaływania konfiguracji mamy do czynienia z liniowymi parametrami wariacyjnymi (metoda Ritza), którymi są współczynniki rozwinięcia funkcji falowej na konfiguracje wzbudzone, zgodnie z równaniem (1.188). Podstawiając wyrażenie (1.188) w miejsce funkcji Ψ' do wzoru na wartość oczekiwaną (1.190) otrzymamy następujące równanie

$$\epsilon \sum_{q=1}^N \sum_{r=1}^N c_r^* c_q = \sum_{q=1}^N \sum_{r=1}^N c_r^* c_q H_{rq} \quad (1.194)$$

gdzie $H_{rq} = \langle \Phi_r | H | \Phi_q \rangle$ jest elementem macierzy energii (lub elementem macierzy hamiltonianu). Aby znaleźć minimum funkcjonału ϵ zróżniczkujemy po c_p^* równanie (1.194):

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial c_p^*} \sum_{q=1}^N \sum_{r=1}^N c_r^* c_q + \epsilon \sum_{q=1}^N c_q = \sum_{q=1}^N c_q H_{pq} \quad (1.195)$$

Ponieważ

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial c_p^*} = 0$$

więc ostateczna forma równania jest następująca:

$$\sum_{q=1}^N c_q (H_{pq} - \epsilon) = 0 \quad p = 1, 2, \dots, N \quad (1.196)$$

Jest to znany w chemii kwantowej układ równań sekularnych (wiekowych).

Rozwiązania:

- trywialne: $c_1 = c_2 = \dots = c_n = 0$
- właściwe - przy warunku zerowania się wyznacznika sekularnego

Wyznacznik sekularny:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \epsilon & H_{12} - \epsilon & \cdots & H_{1N} - \epsilon \\ H_{21} - \epsilon & H_{22} - \epsilon & \cdots & H_{2N} - \epsilon \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{N1} - \epsilon & H_{N2} - \epsilon & \cdots & H_{NN} - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

Wielomian N -tego stopnia zmiennej ϵ posiada N pierwiastków: $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_N$. Dla każdego z nich znajdujemy odrębne rozwiązania układu równań sekularnych:

dla ϵ_1 mamy zbiór: $c_{11}, c_{21}, c_{31}, \dots, c_{N1}$,
i wynikającą stąd funkcję

$$\Psi_1 = \sum_{i=1}^N c_{i1} \Phi_i$$

dla ϵ_2 mamy zbiór: $c_{12}, c_{22}, \dots, \dots$ etc. i funkcję

$$\Psi_2 = \sum_{i=1}^N c_{i2} \Phi_i$$

dla $\epsilon_N \dots$ mamy zbiór: $c_{2N}, c_{2N}, \dots, \dots$ etc. i funkcję

$$\Psi_M = \sum_{i=1}^N c_{iN} \Phi_i \quad (1.197)$$

W postaci macierzowej możemy powyższe równania zapisać jako:

$$\mathbf{\Psi} = \mathbf{\Phi} \mathbf{C} \quad (1.198)$$

$$\mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{C} \mathbf{E} \quad (1.199)$$

$$\mathbf{C}^T \mathbf{C} = \mathbf{1} \quad (1.200)$$

gdzie $\mathbf{\Psi}$ i $\mathbf{\Phi}$ są macierzami jednowierszowymi:

$$\mathbf{\Psi} = \{\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots, \Psi_M\}$$

$$\mathbf{\Phi} = \{\Phi_1, \Phi_2, \Phi_3, \dots, \Phi_M\}$$

a \mathbf{C} , \mathbf{H} macierzami kwadratowymi:

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1N} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ c_{N1} & c_{N2} & \cdots & c_{NN} \end{bmatrix}$$

podobnie dla \mathbf{H} a \mathbf{E} jest macierzą diagonalną

$$\begin{bmatrix} \epsilon_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \epsilon_N \end{bmatrix}$$

Poszukiwanie rozwiązań w metodzie CI sprowadza się do diagonalizacji macierzy energii \mathbf{H} przy pomocy macierzy \mathbf{C} :

$$\mathbf{C}^T \mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{E} \quad (1.201)$$

a więc do równoczesnego znalezienia i macierzy diagonalizującej i macierzy wynikowej.

Funkcje Φ_i są, w ogólnym przypadku, wyznacznikami Slatera otrzymanymi, podobnie jak w metodzie sprzężonych klastrów i w rachunku zaburzeń, przez przeniesienie jednego lub więcej elektronów z poziomu zajętego w funkcji referencyjnej na poziomy wirtualne. Aby uwypuklić typ wzbudzenia możemy powyższe rozwinięcie zapisać jako:

$$\Psi_n = c_0(n)\Phi_0 + \sum_{ia} c_i^a(n)\Phi_i^a + \sum_{ijab} c_{ij}^{ab}(n)\Phi_{ij}^{ab} + \sum_{ijkabc} c_{ijk}^{abc}(n)\Phi_{ijk}^{abc} + \dots \quad (1.202)$$

gdzie współczynniki rozwinięcia dotyczą określonego stanu wzbudzonego n . Uwzględnienie w powyższych rozwinięciach wszystkich możliwych konfiguracji definiuje wspomnianą już metodę pełnego mieszania konfiguracji (FCI).

Jeżeli rozważane zagadnienie zostało sformułowane dla M funkcji bazowych to liczba wszystkich spinorbitali (zajętych i niezajętych) wynosi $2M$. Utworzenie N -elektronowego wyznacznika Slatera jest równoważne wskazaniu N funkcji ze zbioru liczącego $2M$ funkcji, jest to więc typowe zagadnienie kombinatoryczne wyboru k elementów ze zbioru n -elementowego. Liczba kombinacji równa jest $\binom{n}{k}$, co w naszym przypadku przekłada się na wyrażenie:

$$K = \binom{2M}{N} = \frac{(2M)!}{N!(2M-N)!} \quad (1.203)$$

Przykłady:

- jon CH^+ 6 elektronów
baza DZ: 12 funkcji

$$K = \binom{24}{6} = \frac{24!}{6!18!} = 134596$$

- cząsteczka benzenu C_6H_6 : 42 elektrony
baza DZP: 120 funkcji

$$K = \binom{240}{42} = \frac{240!}{42!198!} \approx 1.4 \cdot 10^{51}$$

Jak widać liczba wszystkich wyznaczników, jest nawet dla małych baz funkcyjnych i niewielkich układów, wręcz zawrotna. Co prawda jest ona nieco obniżona po analizie spinowej (patrz następny punkt), ale redukcja nie jest na tyle istotna by zmienić ogólne konkluzje co do stosowalności metody FCI.

W praktycznych zastosowaniach jesteśmy więc zmuszeni ograniczyć rozwinięcie (1.202) i najczęściej czynimy to, podobnie jak w metodzie sprzężonych klasterów, dokonując wyboru określonego typu konfiguracji wzbudzonych. Możemy więc zdefiniować metodę CISD uwzględniając w rozwinięciu jedynie konfiguracje jednokrotnie i dwukrotnie wzbudzone. Dla zilustrowania wzajemnych relacji pomiędzy konfigu-

racjami wygodnie jest przedstawić macierz energii w następującej formie:

H	$ \Phi_0\rangle$	$ \Phi_i^a\rangle$	$ \Phi_{ij}^{ab}\rangle$	$ \Phi_{ijk}^{abc}\rangle$	$ \Phi_{ijkl}^{abcd}\rangle$	$ \Phi_{ijklm}^{abcde}\rangle$...
$\langle\Phi_0 $	E_0	0	X	0	0	0	...
$\langle\Phi_i^a $	0	X	X	X	0	0	...
$\langle\Phi_{ij}^{ab} $	X	X	X	X	X	0	...
$\langle\Phi_{ijk}^{abc} $	0	X	X	X	X	X	...
$\langle\Phi_{ijkl}^{abcd} $	0	0	X	X	X	X	...
$\langle\Phi_{ijklm}^{abcde} $	0	0	0	X	X	X	...
\vdots							\vdots

Symbolem X zaznaczono w powyższej macierzy fakt, że elementy macierzowe pomiędzy konfiguracjami przyjmują wartość niezerową. Ogólne zasady zerowania się elementów macierzowych wynikają z reguł Slatera-Condon (patrz Dodatek). Jeżeli różnica poziomu wzbudzenia pomiędzy konfiguracjami jest większa od dwóch — odpowiedni element macierzy zeruje się. Oznacza to np. że element macierzowy dla konfiguracji referencyjnej i konfiguracji trzykrotnie wzbudzonej jest równy zero, podobnie dla konfiguracji jednokrotnie oraz czterokrotnie wzbudzonej: $\langle\Phi_{ijkl}^{abcd}|H|\Phi_i^a\rangle = 0$, itd. . Dla stanów hartree-fockowskich (a do takich odnosi się powyższa tabela) obowiązuje tzw. twierdzenie Brillouina, którego konsekwencją jest zerowanie się elementów pomiędzy $\Phi_0(= \Phi_{HF})$ oraz konfiguracjami jednokrotnie wzbudzonymi Φ_i^a , co zaznaczono w powyższej tabeli przez wpisanie 0 w odpowiednie miejsce. Wynika stąd także, że metoda CIS nie zmienia wartości energii stanu podstawowego. Zatem konfiguracje jednokrotnie wzbudzone mogą wpływać na wartość energii stanu podstawowego jedynie poprzez konfiguracje dwukrotnie (ewentualnie trzykrotnie) wzbudzone. Podobnie jak dla metody CC możemy rozważać następujące warianty przybliżone metody CI: CID, CISD, CISDT, CISDTQ, itd. . Symboliczny zapis macierzowy dla konkretnego wariantu możemy otrzymać przez eliminację odpowiednich kolumn i wierszy w powyższej macierzy, np. dla CISD należy usunąć wszystkie wiersze i kolumny począwszy od konfiguracji Φ_{ijk}^{abc} . Jak wspomniano wyżej, istotnym parametrem przy konstruowaniu macierzy jest spin układu elektronów. Przeanalizujemy to na konkretnym przykładzie w następnym punkcie.

1.4.1 Spin w metodzie CI

Podane w poprzednim punkcie liczby konfiguracji wzbudzonych dla określonej liczby elektronów i funkcji bazowych dotyczyły sytuacji, w której rozważamy liczbę wszystkich konfiguracji niezależnie od wartości własnych operatorów spinu dla tychże konfiguracji. Jeżeli uwzględnimy fakt, że każda konfiguracja jest funkcją własną operatora \hat{S}_z (wyjątkowo wprowadzamy w tym punkcie „daszek” na oznaczenie operatora):

$$\hat{S}_z \Psi_i = S_z \hbar \Psi_i \quad (1.204)$$

oraz że

$$\langle \Phi_q^{S_z} | H | \Phi_r^{S'_z} \rangle = \langle \Phi_q | H | \Phi_r \rangle \delta_{S_z S'_z} \quad (1.205)$$

to możemy ograniczyć liczbę wyznaczników Slatera w rozwinięciu (1.188) do tych, które odpowiadają tej samej składowej zetowej spinu. Jej wartość wyznacza się według prostego wzoru

$$\hat{S}_z \Phi(k\alpha, l\beta) = \frac{k-l}{2} \hbar \Phi(k\alpha, l\beta) \quad (1.206)$$

k i l są liczbami elektronów o spinach α i β , odpowiednio. Dla podanego wcześniej przykładu (6 elektronów i 12 funkcji bazowych) możemy obliczyć liczbę wyznaczników np. dla wartości $S_z = 0$, czyli dla 3 elektronów ze spinem α i dla 3 elektronów ze spinem β .

$$K(3\alpha, 3\beta) = \binom{12}{3}^2 = \left(\frac{12!}{3!9!} \right)^2 = 48400$$

Podobnie możemy wyznaczyć liczbę wyznaczników dla dowolnego podziału elektronów pomiędzy spiny α i β .

$$K(k\alpha, l\beta) = \binom{M}{k} \binom{M}{l}$$

Drugim czynnikiem umożliwiającym redukcję wymiaru zagadnienia własnego w metodzie CI jest kwadrat operatora spinu. Jak wiemy, każda poprawna funkcja falowa powinna być funkcją własną operatora \hat{S}^2 :

$$\hat{S}^2 \Psi_i = S(S+1) \hbar^2 \Psi_i \quad (1.207)$$

Liczba kwantowa S w ostatniej równości określa multipletowość funkcji falowej i może to być funkcja singletowa ($S = 0$), dubletowa ($S = \frac{1}{2}$), trypletowa ($S = 1$), etc. . Ogólnie multipletowość funkcji falowej określa wartość $(2S+1)$. Relacja pomiędzy wartościami liczby kwantowej S i S_z jest identyczna jak w atomie, tzn.

$$S_z \in \{S, S-1, \dots, -S\} \quad (1.208)$$

Dla spinu obowiązuje ta sama zasada ortogonalności jak dla składowej zetowej tzn.

$$\langle \Phi_q^S | H | \Phi_r^{S'} \rangle = \langle \Phi_q | H | \Phi_r \rangle \delta_{SS'} \quad (1.209)$$

gdzie Φ_q^S i $\Phi_r^{S'}$ są funkcjami własnymi operatora \hat{S}^2 z wartościami własnymi S i S' .

Jednakże, w większości przypadków konfiguracje Φ_r nie są funkcjami własnymi operatora \hat{S}^2 . Możemy jednak utworzyć takie kombinacje liniowe Φ'_s funkcji Φ_r , które będą funkcjami własnymi operatora \hat{S}^2 . Proces ten nazywa się adaptacją spinową, a konfiguracje Φ'_s o tej własności — spinowo zaadaptowanymi. Jeżeli więc założymy, że funkcję Ψ , (1.188), rozwijamy nie na funkcje Φ_r lecz na funkcje spinowo zaadaptowane Φ'_s , to liczbę konfiguracji ograniczymy do tych funkcji, które odpowiadają tym samym wartościom własnym operatorów \hat{S}_z i \hat{S}^2 . Ogólnie biorąc dane są one wzorem Wignera-Paldusa:

$$K = \frac{2S+1}{M+1} \binom{M+1}{\frac{N}{2}-S} \binom{M+1}{M-S-\frac{N}{2}} \quad (1.210)$$

gdzie: S oznacza multipletowość, N — liczbę elektronów i M — liczbę funkcji bazowych.

Założmy, że mamy w układzie sześć elektronów i 12 funkcji bazowych, zatem mamy stany: **septetowe, (S=3), kwintetowe, (S=2), trypletowe, (S=1) i singletowe (S=0)**.

Dopuszczalne wartości liczby S_z wynikają ze wspomnianej wcześniej, (1.208), zasady:

S=3	$S_z =$	3	2	1	0	-1	-2	-3
S=2	$S_z =$		2	1	0	-1	-2	
S=1	$S_z =$			1	0	-1		
S=0	$S_z =$				0			

Liczby konfiguracji dla poszczególnych wartości liczb kwantowych dla kwadratu spinu i jego składowej zetowej podaje poniższa tabela:

S_z	3	2	1	0	-1	-2	-3
S=3	924	924	924	924	924	924	924
S=2		8580	8580	8580	8580	8580	
S=1			23166	23166	23166		
S=0				15730			

$$924 + 9504 + 32670 + 48400 + 32670 + 9504 + 924 = 134596$$

W schemacie CI bez adaptacji spinowej uwzględniamy w rozwinięciu (1.188) konfiguracje o określonej wartości składowej S_z . Wybierając np. $S_z = 3$ w rozwinięciu (1.188) występują 924 konfiguracje i po rozwiązaniu odpowiednich równań otrzymamy wartości własne dla stanów septetowych. Jeżeli wybierzemy $S_z = 2$ we wspomnianym rozwinięciu pojawi się $924+8580=9504$ funkcje wyznacznikowe, a po diagonalizacji otrzymamy zarówno stany septetowe jak i kwintetowe. Stosując ten sam zabieg dla $S_z = 0$ musimy rozważyć 48400 członów w rozwinięciu (1.188), ale po diagonalizacji otrzymamy rozwiązania dla wszystkich stanów począwszy od singletów, a skończywszy na septetach. W praktyce jesteśmy zainteresowani stanami o określonej multipletowości, w związku z czym stosowanie formalizmu spinowo zaadaptowanego znacząco upraszcza zagadnienie. Np. poszukując stanów singletowych w ujęciu spinowo zaadaptowanym diagonalizujemy macierz stopnia 15730, czyniąc to samo bez adaptacji spinowej — stopień macierzy wzrasta do 48400. Wszystkie liczby odnoszą się do omawianego przykładu (cząsteczka CH^+ , baza DZ) a stosowne liczby podane w tabeli powyżej.

1.4.2 Bezpośrednia metoda oddziaływania konfiguracji

Alternatywną metodą do opisanego powyżej ujęcia wyznacznikowego jest metoda bezpośrednia pozwalająca zapisywać stosowne równania bezpośrednio poprzez całki dwuelektronowe. Możemy wykorzystać w tym celu ten sam formalizm, który został zastosowany w metodzie sprzężonych klastrów, i zdefiniować funkcję falową w języku operatorów kreacji–anihilacji.

$$\Psi = (1 + C)\Phi_0 \quad (1.211)$$

gdzie operator C podobnie jak w metodzie CC przyjmuje postać:

$$C = C_1 + C_2 + \dots + C_n \quad (1.212)$$

i ogólnie C_n możemy zapisać:

$$C_n = (n!)^{-2} \sum_{ab\dots} \sum_{ij\dots} c_{ij\dots}^{ab\dots} a^\dagger b^\dagger \dots ji \quad (1.213)$$

Różnica pomiędzy operatorem C a T polega na tym, że operator T pojawia się w wykładniku (równanie (1.131)), tj. w funkcji e^T , a operator C w postaci linowej (równanie (1.211)). Tak więc w metodzie CI operatory C_1, C_2, \dots opisują sumaryczne wzbudzenia pojedyncze, podwójne, itd., bez możliwości głębszego wnikięcia w ich strukturę, a w metodzie CC wśród wzbudzeń, np. podwójnych rozróżnia się jeszcze podwójny klaster wzbudzeń jednokrotnych lub klaster wzbudzeń dwukrotnych. Podobna sytuacja występuje w przypadku wzbudzeń potrójnych, poczwórnych, etc.

Zakładając, że stosujemy metodę FCC i metodę FCI możemy relację pomiędzy operatorami C i T zapisać jako

$$C_1 = T_1 \quad (1.214)$$

$$C_2 = T_2 + T_1^2/2! \quad (1.215)$$

$$C_3 = T_3 + T_1T_2 + T_1^3/3! \quad (1.216)$$

$$C_4 = T_4 + T_2^2/2! + T_1T_3 + T_2T_1^2/2! + T_1^4/4! \quad (1.217)$$

...

Równanie Schrödingera dla funkcji CI przyjmuje postać:

$$H_N(1 + C)|\Phi_0\rangle = \Delta E(1 + C)|\Phi_0\rangle \quad (1.218)$$

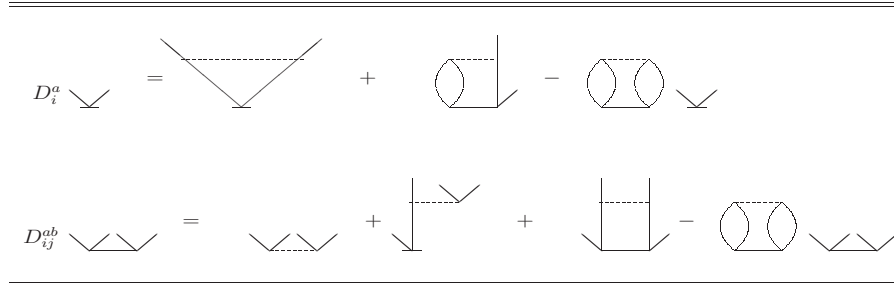
Po wstawieniu hamiltonianu postaci $H_N = H_N^o + V_N$ do powyższego równania i dokonaniu projekcji lewostronnej na wektor Φ_0 , otrzymujemy wyrażenie na energię korelacji:

$$\Delta E = \langle \Phi_0 | V_N (1 + C) | \Phi_0 \rangle \quad (1.219)$$

Postępując podobnie jak w przypadku wyrażenia na energię, ale rzutując teraz na konfiguracje wzbudzone otrzymujemy równania na amplitudy w metodzie CI:

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | (H_N - \Delta E)(1 + C) | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (1.220)$$

Postać równań na C_1 i C_2 dla stanu HF prezentuje rys. 1.8. Zauważmy, że w skład powyższych równań wchodzi także diagramy niezwiązane, inaczej niż w metodzie sprzężonych klasterów. W równaniu na amplitudy operatora C_3 , nie przedstawionego na rysunku, pojawiają się także diagramy niespójne. Iterowanie równań na podobnej zasadzie jak dla amplitud klasterowych, spowoduje wkład diagramów niezwiązanych do energii CI. Wkład ten będzie różny w zależności od stosowanego modelu metody CI. Obecność diagramów niezwiązanych w wyrażeniu na energię powoduje utratę przez metodę CI cechy wymiarowej ekstensywności. Kompletnie znoszenie się diagramów niezwiązanych ma miejsce dopiero w modelu FCI i to podejście jest, oczywiście, wymiarowo ekstensywne.



Rysunek 1.8: Diagramatyczna reprezentacja równań na C_1 i C_2 dla modelu CISD dla stanu HF w ujęciu szkieletowym.

1.5 Elektronowe stany wzbudzone i zjonizowane w oparciu o metodę CC

W niniejszym punkcie przedstawiamy zastosowanie metody sprzężonych klastków do opisu stanów wzbudzonych i zjonizowanych. Chcemy uprzedzić Czytelnika, że ze względu na szczupłość miejsca, temat ten zostanie omówiony bardziej skrótowo i może być nieco trudniejszy w odbiorze.

1.5.1 Metoda równań ruchu w połączeniu z metodą CC

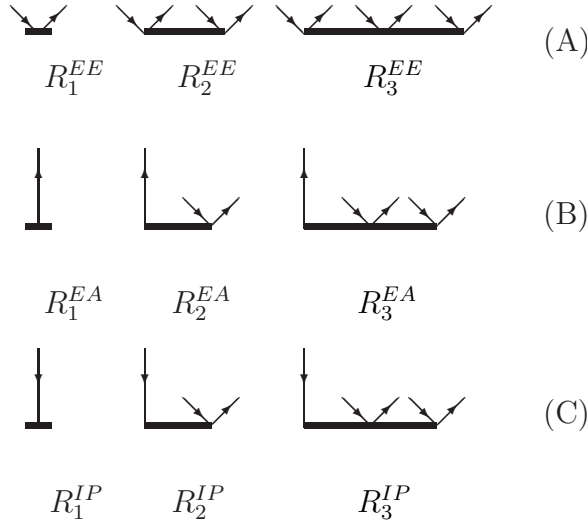
Funkcja falowa stanów wzbudzonych i/lub zjonizowanych w metodzie równań ruchu (Equation-Of-Motion, EOM) [16] jest parametryzowana liniowo przez działanie operatora $R^{XX}(k)$ (gdzie $XX=EE$ (dla energii wzbudzeń), IP (dla potencjałów jonizacji), EA (dla powinowactwa elektronowego)) na funkcję stanu podstawowego $|\Psi_0\rangle$:

$$|\Psi_k^{XX}\rangle = R^{XX}(k) |\Psi_0\rangle \quad k = 1, 2, \dots \quad (1.221)$$

$|\Psi_k^{XX}\rangle$ w powyższym wyrażeniu to funkcja k -tego stanu wzbudzonego lub zjonizowanego, a $R^{XX}(k)$ to liniowy operator wzbudzeń i/lub jonizacji, który definiujemy następująco:

$$R^{XX}(k) = r_0^{XX}(k) + R_1^{XX}(k) + R_2^{XX}(k) + R_3^{XX}(k) + \dots \quad (1.222)$$

gdzie r_0^{XX} jest stałą w przypadku energii wzbudzeń a dla potencjałów jonizacji i powinowactw elektronowych jest zerem. Operator $R^{XX}(k)$ (przedstawiony graficznie



Rysunek 1.9: Graficzna reprezentacja amplitud R_1 , R_2 i R_3 : (A) dla energii wzbudzeń; (B) dla powinowactw elektronowych; (C) dla potencjałów jonizacji w schemacie EOM-CC.

na rys. 1.9) możemy zdefiniować poprzez operatory kreacji-anihilacji:

$$R^{EE}(k) = r_0(k) + \sum_a \sum_i r_i^a(k) a^\dagger i + \frac{1}{4} \sum_{ab} \sum_{ij} r_{ij}^{ab}(k) a^\dagger b^\dagger j i + \frac{1}{36} \sum_{abc} \sum_{ijl} r_{ijl}^{abc}(k) a^\dagger b^\dagger c^\dagger l j i + \dots \quad (1.223)$$

$$R^{IP}(k) = \sum_i r_i(k) i + \frac{1}{2} \sum_a \sum_{ij} r_{ij}^a(k) a^\dagger j i + \frac{1}{12} \sum_{ab} \sum_{ijl} r_{ijl}^{ab}(k) a^\dagger b^\dagger l j i + \dots \quad (1.224)$$

$$R^{EA}(k) = \sum_a r^a(k) a^\dagger + \frac{1}{2} \sum_{ab} \sum_i r_i^{ab}(k) a^\dagger b^\dagger i + \frac{1}{12} \sum_{abc} \sum_{ij} r_{ij}^{abc}(k) a^\dagger b^\dagger c^\dagger j i + \dots \quad (1.225)$$

Wstawiając $|\Psi_k^{XX}\rangle$ (1.221) do równania Schrödingera (zapisanego w porządku normalnym) dla stanu wzbudzonego lub zjonizowanego

$$H_N |\Psi_k^{XX}\rangle = \Delta E_k |\Psi_k^{XX}\rangle \quad (1.226)$$

mamy:

$$H_N R^{XX}(k) |\Psi_0\rangle = \Delta E_k^{XX} R^{XX}(k) |\Psi_0\rangle \quad (1.227)$$

następnie mnożąc lewostronnie równanie Schrödingera dla stanu podstawowego ($H_N |\Psi_0\rangle = \Delta E_0 |\Psi_0\rangle$) przez $R^{XX}(k)$ i odejmując je od powyższego równania (1.227) uzyskujemy:

$$(H_N R^{XX}(k) - R^{XX}(k) H_N) |\Psi_0\rangle = (\Delta E_k^{XX} - \Delta E_0) R^{XX}(k) |\Psi_0\rangle$$

Korzystając z definicji komutatora oraz oznaczając $\Delta E_k^{XX} - \Delta E_0$ jako ω_k^{XX} otrzymujemy równanie ruchu (EOM):

$$[H_N, R^{XX}(k)] |\Psi_0\rangle = \omega_k^{XX} R^{XX}(k) |\Psi_0\rangle \quad (1.228)$$

gdzie ω_k^{XX} jest efektem energetycznym rozważanego procesu.

Następnie zakłada się, że funkcja stanu podstawowego jest zdefiniowana przez rozwinięcie klasterowe $|\Psi_0\rangle = e^T |\Phi_0\rangle$, w związku z tym równanie Schrödingera dla stanu wzbudzonego lub zjonizowanego przybiera postać

$$[H_N, R^{XX}(k)] e^T |\Phi_0\rangle = \Delta E_k^{XX} R^{XX}(k) e^T |\Phi_0\rangle$$

Mnożąc lewostronnie przez e^{-T} i korzystając z faktu, że operatory R i T komutują otrzymujemy:

$$e^{-T} H_N e^T R^{XX}(k) |\Phi_0\rangle = \Delta E_k^{XX} R(k) |\Phi_0\rangle$$

gdzie

$$e^{-T} H_N e^T = (H_N e^T)_{conn} = \bar{H}_N \quad (1.229)$$

jest hamiltonianem transformowanym przez podobieństwo, którego elementy, jak już wspomniano, wygodnie jest oznaczać symbolem I_k^n .

Ponieważ $(\bar{H}_N)_{open} = \bar{H}_N - \Delta E_0$ tak więc otrzymujemy:

$$((\bar{H}_N)_{open} R^{XX}(k))_{conn} |\Phi_0\rangle = (\Delta E_k^{XX} - \Delta E_0) R^{XX}(k) |\Phi_0\rangle$$

czyli:

$$((\bar{H}_N)_{open} R^{XX}(k))_{conn} |\Phi_0\rangle = \omega_k^{XX} R^{XX}(k) |\Phi_0\rangle \quad (1.230)$$

Dla każdej wartości energii wzbudzenia i/lub jonizacji rozwiązywane jest równanie własne:

$$(\bar{\mathbf{H}}_N)_{open} \mathbf{R} = \omega \mathbf{R} \quad (1.231)$$

gdzie $(\bar{\mathbf{H}}_N)_{open}$ reprezentuje macierz operatora $(\bar{H}_N)_{open}$ w podprzestrzeni konfiguracyjnej, np. dla modelu CCSDT, wzbudzeń pojedynczych, podwójnych i potrójnych:

$$\bar{\mathbf{H}} = \begin{bmatrix} \langle \mathbf{S} | \bar{\mathbf{H}} | \mathbf{S} \rangle & \langle \mathbf{S} | \bar{\mathbf{H}} | \mathbf{D} \rangle & \langle \mathbf{S} | \bar{\mathbf{H}} | \mathbf{T} \rangle \\ \langle \mathbf{D} | \bar{\mathbf{H}} | \mathbf{S} \rangle & \langle \mathbf{D} | \bar{\mathbf{H}} | \mathbf{D} \rangle & \langle \mathbf{D} | \bar{\mathbf{H}} | \mathbf{T} \rangle \\ \langle \mathbf{T} | \bar{\mathbf{H}} | \mathbf{S} \rangle & \langle \mathbf{T} | \bar{\mathbf{H}} | \mathbf{D} \rangle & \langle \mathbf{T} | \bar{\mathbf{H}} | \mathbf{T} \rangle \end{bmatrix}$$

czy też równoważnie jako:

$$\bar{\mathbf{H}} = \begin{bmatrix} \bar{\mathbf{H}}_{SS} & \bar{\mathbf{H}}_{SD} & \bar{\mathbf{H}}_{ST} \\ \bar{\mathbf{H}}_{DS} & \bar{\mathbf{H}}_{DD} & \bar{\mathbf{H}}_{DT} \\ \bar{\mathbf{H}}_{TS} & \bar{\mathbf{H}}_{TD} & \bar{\mathbf{H}}_{TT} \end{bmatrix}$$

Ponieważ operator \bar{H}_N nie jest hermitowski mamy również lewy wektor własny ($L^{XX}(k)$), $\langle \Phi_0 | L^{XX}(k) (\bar{H}_N)_{open} = \langle \Phi_0 | \omega_k L^{XX}(k)$, gdzie $L^{XX}(k) (\bar{H}_N)_{open}$ zawiera również wkłady niespójne. Oba wektory niezbędne są do konstrukcji macierzy gęstości, ale nie są konieczne do wyznaczania energii wzbudzeń czy jonizacji.

Aby rozwiązać równania EOM-CC musimy dokonać diagonalizacji macierzy hamiltonianu transformowanego w odpowiedniej podprzestrzeni konfiguracyjnej. Używamy w tym celu z reguły metody Davidsona [17] uogólnionej dla macierzy niesymetrycznych [18]. Najważniejszym krokiem w tej procedurze jest wyznaczenie komponentów tzw. wektora $x (= (\bar{H}R)_{conn})$. W związku z powyższym postać równań, np. EE-EOM-CCSDT zapisana schematycznie wygląda następująco:

$$x_i^a(k) = \langle \Phi_i^a | ((\bar{H}_N)_{open} R^{EE}(k))_{conn} | \Phi_o \rangle \quad (1.232)$$

$$x_{ij}^{ab}(k) = \langle \Phi_{ij}^{ab} | ((\bar{H}_N)_{open} R^{EE}(k))_{conn} | \Phi_o \rangle \quad (1.233)$$

$$x_{ijkl}^{abc}(k) = \langle \Phi_{ijkl}^{abc} | ((\bar{H}_N)_{open} R^{EE}(k))_{conn} | \Phi_o \rangle \quad (1.234)$$

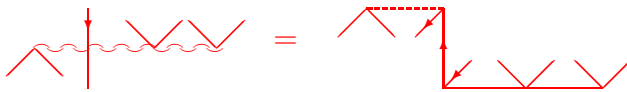
Jest to tzw. standardowa postać równań (patrz rys. 1.10). Macierz do diagonalizacji przybiera więc postać:

	S	D	T
S	I_1^1 $I_2^{2'}$	I_2^1 I_3^2	I_4^2
D	I_1^2 $I_2^{3'}$	I_1^1 I_2^2 I_3^3	I_2^1 I_3^2
T	I_1^3 $I_2^{4'}$	I_1^2 I_2^3 I_3^4	I_1^1 I_2^2 I_3^3

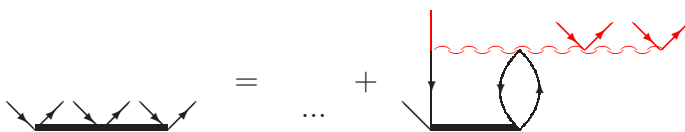
gdzie prim przy składowych hamiltonianu transformowanego, I_k^n , oznacza, że nie wszystkie formy danego I_k^n są użyte, np. $I_2^{4'}$ oznacza, iż w rozważanym modelu (tj. EOM-CCSDT) używa się tylko składowych $I_2^4(hp)$ a nie ma wkładów w równaniach z elementami typu $I_2^4(pp)$ i/lub $I_2^4(hh)$. Nie da się bowiem skonstruować w ramach tego wariantu wkładu do równania, który by angażował te elementy.

Jak widać standardowy sposób wyprowadzania równań EOM-CC zakłada, iż używamy w równaniach wszystkich niezbędnych elementów hamiltonianu transformowanego niezależnie od złożoności rozważanego wkładu (patrz. rys. 1.3-1.5). Oznacza to, że w wersji standardowej oprócz jedno- i dwuciałowych elementów \bar{H} musimy użyć również kosztownych trójciałowych elementów (rys. 1.5) oraz bardzo kosztownych elementów cztero-ciałowych (tj. $I_3^4(hhp)$, $I_3^4(pph)$ oraz $I_2^4(hp)$). Takie sformułowanie zagadnienia EOM-CC jest najbardziej naturalnym podejściem, stricte wynikającym ze schematu EOM-CC, ale obciążonym wysokim rzędem procedury obliczeniowej (przewyższającym skalowanie stanu podstawowego, tj. n^8 dla rozważanego modelu CCSDT). Remedium na to okazało się zastosowanie faktoryzacji, stosowanej do zapisu kwaziliniowej postaci równań stanu podstawowego [9, 13], w jej nowym ujęciu [19–21].

Poniżej zaprezentowany jest przykład takiej faktoryzacji zaadaptowanej do schematu EE-EOM-CCSDT w celu ominięcia konstrukcji kosztownego cztero-ciałowego elementu hamiltonianu transformowanego (I_3^4) postaci:



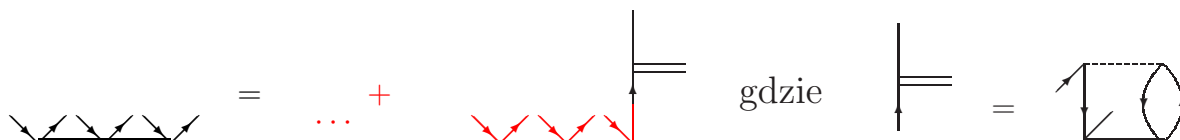
którego konstrukcja, jak widać, wymaga kroku obliczeniowego n^9 a zastosowanie tegoż elementu hamiltonianu transformowanego w równaniu na R_3 również wymaga kroku n^9 :



Ominięcie konstrukcji tegoż elementu jest możliwe przez zastąpienie go diagramem pośrednim o niższym rzędzie procedury obliczeniowej. Wymaga to jednak powtórnego zapisania równania na R_3 ale przy rozwinięciu elementu hamiltonianu transformowanego (I_3^4):

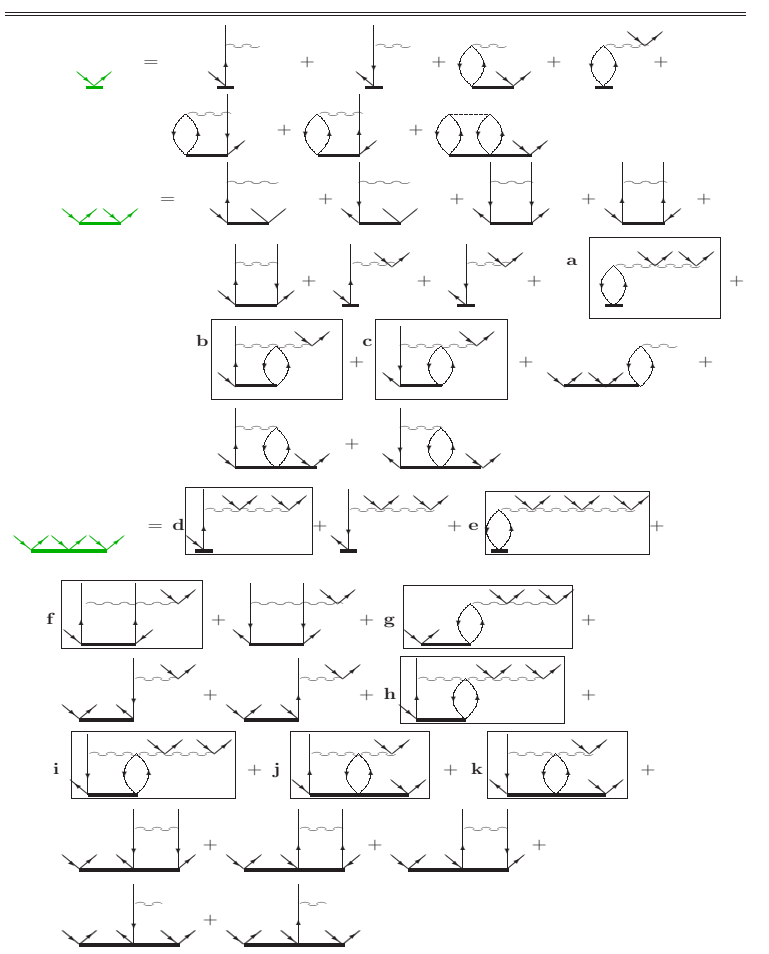


i przeprowadzeniu teraz faktoryzacji pionowej wyrażenia diagramatycznego zgodnie z pionową linią. W wyniku tej operacji otrzymuje się finalną postać wkładu do równania, który teraz skaluje się już tylko jak n^7 z diagramem pośrednim skalującym się jak n^5 :



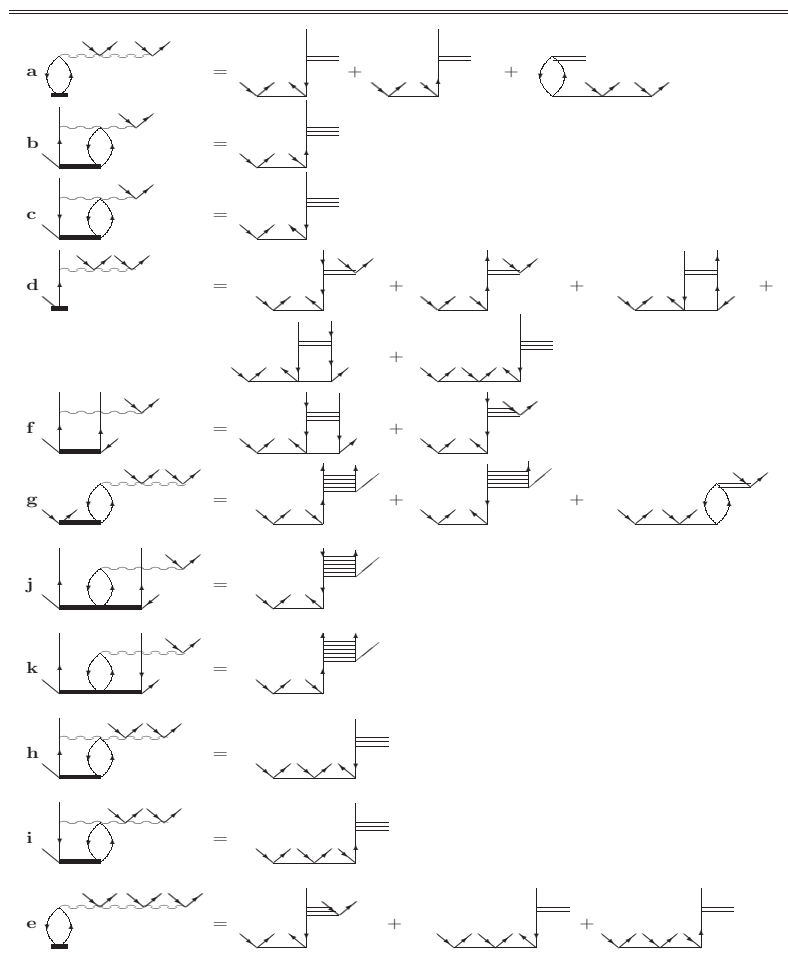
Postępuje się tak ze wszystkimi wkładami do równania, które angażują niepożądane w wydajnym schemacie obliczeniowym trój- i cztero-ciałowe elementy \bar{H} zaznaczone w ramkach na rys. 1.10. Dzięki temu zabiegowi rząd procedury obliczeniowej części EOM-CC redukuje się z n^9 do n^8 . Postać wkładów równań, w których zastosowano faktoryzację przedstawia rys. 1.11, a diagramy pośrednie użyte do konstrukcji sfaktoryzowanych postaci równań zawarte są na rys. 1.12. Jest to ta forma równań, którą wykorzystuje się w rutynowych obliczeniach.

Standardem w tego typu obliczeniach był do niedawna wariant odpowiadający metodzie EOM-CCSD [22–26], polegający na uwzględnieniu w definicji operatorów R i T tylko wzbudzeń pojedynczych (T_1 , R_1) i podwójnych (T_2 , R_2). Istnieje także grupa metod przybliżonych (iteracyjnych jak i nieiteracyjnych), włączających w sposób niekompletny spójne wzbudzenia potrójne, czyli operatory: T_3 i R_3 , tj. m.in. metody: EOM-CCSDT-1, EOM-CCSDT-3, EOM-CCSD(T), EOM-CCSD(\tilde{T}), EOM-CCSD(T'), EOM-CCSDt oraz EOM-CCSDT' [27–33]. Najnowsze osiągnięcia w teorii EOM-CC to kompletne włączenie operatorów T_3 i R_3 , opisane w pracach [19–21, 34–40].

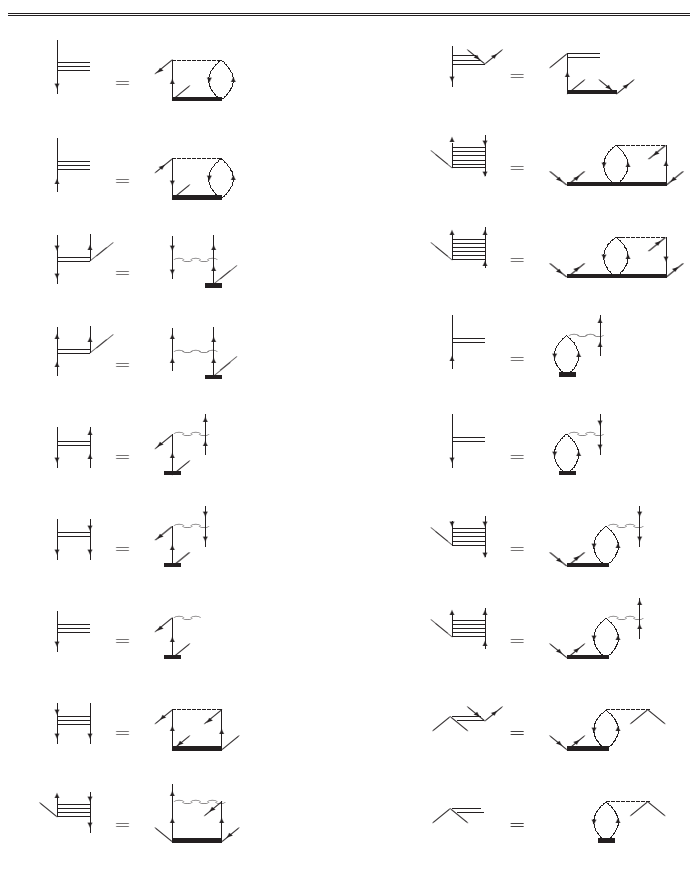


Rysunek 1.10: Standardowa postać równań EE-EOM-CCSDT.

Równoważne podejście (w zakresie pełnych modeli CC) zostało wyprowadzone w oparciu o teorię odpowiedzi liniowej (Linear Response) i nosi nazwę LRCC [41–44]. Ponadto w literaturze przedmiotu znane są również sformułowania tych zagadnień w nieco innym ujęciu, a mianowicie np. jako SAC-CI (Symmetry-Adapted Cluster Configuration Interaction) [45] czy STEOM (Similarity Transformed EOM) [46].



Rysunek 1.11: Sfaktoryzowana postać wybranych wkładów równań EE-EOM-CCSDT.



Rysunek 1.12: Diagramy pośrednie do sfaktoryzowanych postaci równań EE-EOM-CCSDT z Rys. 1.11.

1.6 Przykładowe wyniki obliczeń

Interesujące jest prześledzenie wpływu poszczególnych operatorów klasterowych na wartości energii korelacji porównując je z wynikami dokładnymi w danej bazie, tj. z FCI. I tak metoda CCSD generuje błędy średnio wynoszące 3, 5, 10 mH dla trzech rozważanych geometrii (patrz Tabela 1.6, cząsteczka HF). Włączenie operatora T_3 (model CCSDT) powoduje redukcję błędu w przybliżeniu o rząd wielkości, dając średnio 0.3, 0.6 i 1.1 mH. Dla metody CCSDTQ odchylenia od FCI wynoszą już tylko 0.02, 0.04 i 0.06 mH, a więc są niższe o więcej niż rząd wielkości. Wreszcie pełne włączenie operatora T_6 (model CCSDTQPH) redukuje błąd poniżej dokładności prezentowanych wyników, tj. poniżej 0.01 mH (dla $r=1.5R_e$ i $r=2R_e$ błąd wynosi właśnie 0.01 mH). Z wartości efektów netto związanych z poszczególnymi operatorami klasterowymi, widzimy, iż w przypadku tej molekuly warianty metody CC zachowują się w sposób kwaziwariacyjny, czyli energia korelacji na każdym poziomie

jest wyższa od wartości dokładnej.

Następny przykład cząsteczki odpowiada sytuacji, w której dwa wiązania są jednocześnie rozciągane. Ogólna obserwacja jest tu następująca. Otóż operator T_3 znacząco redukuje błędy CCSD dla odległości równowagowej i pośredniej ale „prze-strzeliwuje” (*ang. overshoots*) w przypadku $r=2R_e$, aczkolwiek i dla tej geometrii odchylenia od wartości FCI są znacznie mniejsze niż te dla CCSD. Ponadto widzimy, iż w przypadku tej cząsteczki włączenie operatora T_5 pozostawia jednak jeszcze błędy, większe niż dla poprzedniego układu dla tych samych geometrii. Jednakże odchylenia od wartości dokładnych są, dla geometrii $r=1.5R_e$ i $r=2R_e$ niemal identyczne, co oznacza, iż krzywa energii potencjalnej modelu CCSDTQP przebiega równoległe do krzywej FCI. Jest to bez wątpienia pozytywna cecha charakteryzująca metodę CCSDTQP nawet w przypadku cząsteczki H_2O , dla której błędy są co prawda bardzo nieznaczne ale większe niż dla HF.

Gdy porównamy wyniki CI, CC i/lub MBPT na tym samym poziomie to widzimy, iż bez wątpienia metoda CC daje najlepsze rezultaty, tzn. bliższe wartościom referencyjnym.

Jeszcze lepiej widoczny jest efekt włączania wyższych operatorów klasterowych w przypadku obliczeń dla molekuł typu N_2 i C_2 (Tabela 1.7). Błąd metody CCSD istotnie jest redukowany przez włączenie operatora T_3 a ten następnie przez T_4 i T_5 . Ponadto na Rysunku 1.13 zaprezentowano krzywe energii potencjalnej dla różnych wariantów metody CC dla cząsteczki N_2 .

W następnej tabeli (Tabela 1.8) umieszczone są równowagowe długości wiązań dla wybranych układów dwuatomowych, tj. N_2 , CN^- , NO^+ . Zgodnie z oczekiwaniami pełniejsze uwzględnienie efektów korelacyjnych powoduje wydłużenie wiązania. W tabelach tych są podane również wartości eksperymentalne, jakkolwiek porównywanie ich z wartościami obliczonymi nie ma większego sensu w tym przypadku, ze względu na nieadekwatność użytej do obliczeń bazy, cc-pVDZ [47], ale ponieważ poprawki pochodzące od operatorów T_4 (CCSDTQ) i T_5 (CCSDTQ(P_f)) są w niewielkim stopniu zależne od rozmiaru bazy, tak więc można pokusić się o przeniesienie ich na większe bazy funkcyjne, co zostało przeprowadzone dla cząsteczek N_2 [48] i C_2 [49] z bardzo dobrą zgodnością z doświadczeniem.

Obliczenia, w których efekty korelacyjne uwzględnia się na bardzo wysokim poziomie przeprowadza się zwykle, ze względów oczywistych, raczej dla niewielkich baz funkcyjnych. W związku z tym najczęściej wyniki tego rodzaju obliczeń odnosi się do rezultatów FCI uzyskanych dla tych samych baz. Natomiast porównywanie tychże wyników z danymi eksperymentalnymi, jak już wspomniano, jest utrudnione, z tego względu, że przyczyną ewentualnych odchyżeń wartości teoretycznych od eksperymentalnych może być ograniczoność bazy funkcyjnej.

Tabela 1.6: Poprawki korelacyjne (mH) dla różnych wariantów metody CI, MBPT i CC w stosunku do wartości FCI^{a)} dla molekuł HF i H₂O (baza DZP; zamrożone orbitale rdzenia).

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

^{a)} Dla HF: *C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff, P. R. Taylor, N. C. Handy, P. J. Knowles, J. Chem. Phys.*, **85**, 1469 (1986), dla H₂O: *C. W. Bauschlicher, Jr., P. R. Taylor, J. Chem. Phys.*, **85**, 2779 (1986).

^{b)} *M. Kallay, P. R. Surjan, J. Chem. Phys.*, **113**, 1359 (2000).

^{c)} *M. Kallay, P. R. Surjan, J. Chem. Phys.*, **115**, 2945 (2001).

^{d)} *S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett.*, **237**, 264 (1995).

^{e)} *S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys.*, **97**, 4282 (1992).

^{f)} *M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys.*, **116**, 4382 (2002).

Tabela 1.7: Poprawki korelacyjne (mH) dla różnych wariantów metody CC w stosunku do wartości FCI^{a)} dla molekuł N₂ (R=2.068 au) i C₂ (R=2.348 au) (baza cc-pVDZ dla N₂; dla C₂ baza cc-pVDZ poszerzona o funkcje dyfuzyjne *s* i *p* z wykładnikami 0.0469 oraz 0.04041, odpowiednio; zamrożone orbitale rdzenia).

Molekuła	CCSD ^{b)}	CCSDT ^{b)}	CCSDTQ ^{b)}	CCSDTQP ^{c)}
N ₂	13.465	1.626	0.192	0.016
C ₂	29.597	3.273	0.622	0.103

^{a)} O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen, J. Olsen, *Chem. Phys. Lett.*, **256**, 185 (1996).

^{b)} S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **108**, 5243 (1998).

^{c)} R. J. Bartlett, M. Musiał, *Rev. Mod. Phys.*, **79**, 291 (2007).

Jedną z możliwości na dokonanie konfrontacji wyników teoretycznych z danymi doświadczalnymi jest możliwość ekstrapolacji bardzo zaawansowanych poprawek korelacyjnych uzyskanych dla małych baz na bazy większe, możliwie bliskie granicy Hartree-Focka.

I tak, np. w pracach [48, 49] uzyskano obliczenia poprawek korelacyjnych do geometrii równowagowych i częstości harmoniczných pochodzących od operatorów T_3 (na poziomie CCSD(T) i CCSDT) oraz T_4 (na poziomie CCSDT(Q_f)) dla szeregu baz funkcyjnych poczynając od cc-pVDZ a kończąc na cc-pV5Z (dla CCSD(T) wykonano także obliczenia w bazie cc-pV6Z). Uwzględniono także bazy cc-pCVXZ oraz aug-cc-p(C)VXZ (X=D,T,Q).

Generalny wniosek wypływający z tych obliczeń jest taki, że poprawka do równowagowej długości wiązania lub do częstości harmoniczných pochodząca od operatora T_3 lub T_4 jest niezwykle stabilna i np. dla operatora T_4 wynosi około 20 cm⁻¹ (jeżeli chodzi o częstość harmoniczną). W Tabeli 1.9 przytoczono kwintesencję wyników zamieszczonych w pracy [48] odnośnie cząsteczki N₂ (pominięto wartości uzyskane dla baz typu triple zeta i quadruple zeta). Równocześnie dodano wartości uzyskane w ramach modelu CCSDTQ(P_f) wzięte z pracy [50], jako że w pracy [48] operator T_5 nie był rozważany w obliczeniach.

W oparciu o wartość częstości, np. dla cząsteczki N₂ wyznaczonej w pracy [51] metodą CCSD(T) dla bazy cc-pCV6Z i równą 2371 cm⁻¹ można oszacować, że zmiana częstości wynikająca z pełnego uwzględnienia operatora T_3 (metoda CCSDT) wyniesie 10 cm⁻¹, co da ekstrapolowaną wartość CCSDT dla bazy cc-pCV6Z rów-

ną 2381 cm^{-1} . Z kolei włączenie spójnych wzbudzeń czterokrotnych na poziomie CCSDT(Q_f) obniży częstość o 19 cm^{-1} , co daje wartość 2362 cm^{-1} , dość bliską wartości eksperymentalnej równej 2358.6 cm^{-1} . Jednakże uwzględnienie operatora T_4 w sposób pełny (CCSDTQ) znowu zwiększy wartość częstości o 3 cm^{-1} (wyniki obliczeń metodą CCSDTQ dla bazy cc-pVDZ), co daje 2365 cm^{-1} . Na tym poziomie różnica pomiędzy wartością teoretyczną a eksperymentalną wynosi 6.4 cm^{-1} . Jednakże uwzględnienie operatora T_5 (wariant CCSDTQ(P_f)) obniża zauważalnie częstość, sprowadzając ją do wartości 2361 cm^{-1} , a więc bardzo blisko wartości eksperymentalnej.

Interesujące jest również przeanalizowanie przydatności różnych wariantów metody CC do opisu zależności energii potencjalnej od długości wiązania. Na rysunku 1.13 zaprezentowano przykładowe krzywe uzyskane w bazie cc-pVDZ i porównano je z krzywą FCI dla cząsteczki N_2 . Jak widzimy krzywa CCSD w całym zakresie wartości długości wiązania odbiega od krzywej FCI. Krzywa CCSDT jest bliższa tej dla FCI ale przy większych długościach wiązań spada poniżej krzywej FCI. Krzywa CCSD(T) zachowuje się stosunkowo dobrze do $R=1.5R_e$, ale przy większych długościach wiązań spada gwałtownie w dół i znajduje się znacznie poniżej wszystkich pozostałych krzywych. Również warianty włączające sfaktoryzowany operator T_4 nie sprawdzają się w przypadku rozciągniętych wiązań, co obserwujemy na krzywych jako fragment biegnący gwałtownie w górę. Jednakże metoda CCSD(TQ_f) daje całkiem dobre rezultaty. Krzywa uzyskana metodą R-CCSD(TQ_f) jest też, co prawda odchylona od krzywej FCI, ale nie obserwuje się tu niefizycznego “garba” i co najważniejsze jest równoległa do krzywej FCI. W literaturze przedmiotu można znaleźć dalsze próby udoskonalania wariantów metody CC, tak by również dla tych regionów krzywych, dla których omówione warianty zawodzą, zaczęły się sprawdzać [52, 53].

Włączenie do rozwinięcia klasterowego operatora wzbudzeń potrójnych pozwoliło również na uwzględnienie efektów korelacji elektronowej na wysokim poziomie w przypadku obliczania energii wzbudzeń czy też jonizacji, co przekłada się na wyższą dokładność uzyskiwanych wyników w porównaniu z danymi eksperymentalnymi lub FCI (patrz Tabele 1.10-1.12, rys. 1.14-1.15). Wskazówką, co do roli wyższych operatorów wzbudzeń i/lub jonizacji przy opisie stanów wzbudzonych i zjonizowanych, były rezultaty uzyskane przez Hiratę i Bartletta, w oparciu o analizę wyników obliczeń metodą FCI [54, 55]. Obliczenia te, wykonane programem FCI co prawda w małej bazie, ale wskazywały, iż włączenie do obliczeń EOM-CC operatorów wzbudzeń potrójnych (T_3 i R_3), może istotnie poprawić otrzymywane wyniki, co właśnie prezentują poniższe tabele i rysunki zawierające obliczenia przy użyciu tego schematu obliczeniowego.

Jak widzimy jest to radykalna poprawa, w stosunku do wartości obliczanych

Tabela 1.8: Równowagowe długości wiązań (Å) dla N_2 , CN^- , NO^+ w bazie cc-pVDZ obliczone za pomocą różnych wariantów metody CC^{a)}.

CC	SD	SD(T)	SDT	SDT(Q _f)	SDTQ	SDTQ(P _f)	Eksp. ^{b)}
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
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	

^{a)} M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Mol. Struct.*, **547**, 269 (2001)

^{b)} K. P. Huber i G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).

Tabela 1.9: Częstości harmoniczne dla cząsteczki N₂ obliczone różnymi wariantami metody CC.

Baza funk.	Liczba funk. baz.	CC					Eksp.
		SD(T)	SDT	SDT(Q _f)	SDTQ	SDTQ(P _f)	
		ω [cm ⁻¹]					
cc-pVDZ	28	2339 ^{a)}	2347 ^{a)}	2325 ^{a)}	2328 ^{a)}	2324 ^{b)}	
cc-pV5Z	182	2360 ^{a)}	2370 ^{a)}	2351 ^{a)}	2354^{a,c)}	2350^{c)}	
cc-pCV5Z	290	2370 ^{d)}	2380^{a,c)}	2361^{a,c)}	2364^{a,c)}	2360^{c)}	
cc-pV6Z	280	2361 ^{a)}	2371^{a,c)}	2352^{a,c)}	2355^{a,c)}	2351^{c)}	
cc-pCV6Z	460	2371 ^{d)}	2381^{a,c)}	2362^{a,c)}	2365^{a,c)}	2361^{c)}	2358.6 ^{e)}

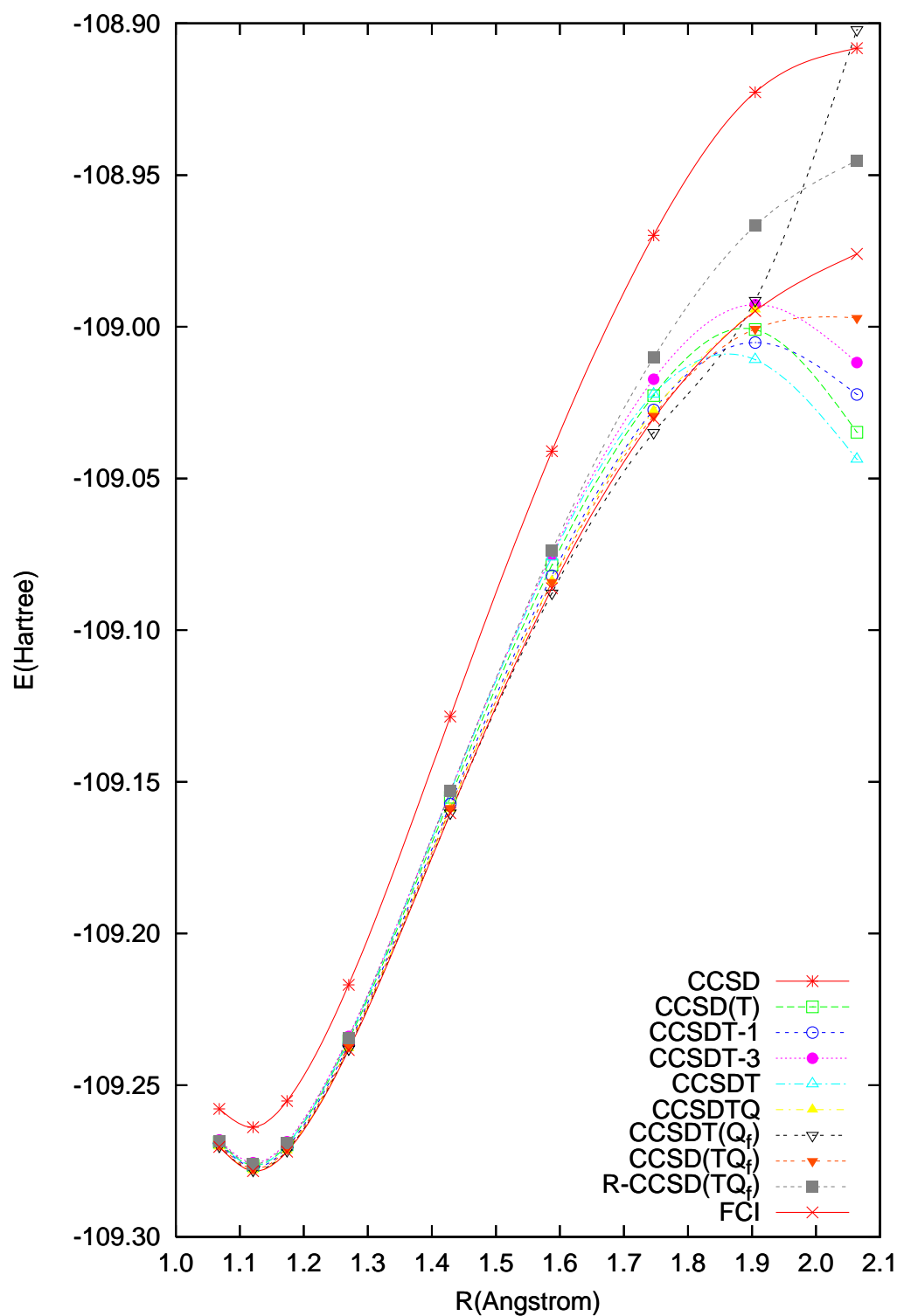
^{a)} S. A. Kucharski, J. D. Watts, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **302**, 295 (1999).

^{b)} M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Mol. Struct.*, **547**, 269 (2001)

^{c)} Wartości ekstrapolowane – M. Musiał, *Praca doktorska, UŚ, Katowice 2002.*

^{d)} K. A. Peterson, A. K. Wilson, D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., *Theor. Chim. Acta*, **97**, 251 (1997).

^{e)} K. P. Huber, G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold: New York, 1979.



Rysunek 1.13: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki N_2 dla różnych wariantów metody CC (baza cc-pVDZ). (R. J. Bartlett, M. Musiał, *J. Chem. Phys.*, **122**, 224102 (2005)).

Tabela 1.10: Średnie odchylenie (eV) od wartości FCI dla energii wzbudzeń i potencjałów jonizacji.

EE-EOM-CCSD	EE-EOM-CCSDT	IP-EOM-CCSD	IP-EOM-CCSDT
0.21	0.03	0.25	0.02

Tabela 1.11: Ekstrapolowane powinowactwo elektronowe (eV) dla cząsteczki C₂ przy użyciu metod EOM-CC.

Sym.	cc-pV ∞ Z ^{a)}		aug-cc-pV ∞ Z ^{a)}		Eksp. ^{b)}
	CCSD	CCSDT	CCSD	CCSDT	
² Σ _g ⁺	3.36	3.23	3.39	3.24	3.30±0.1

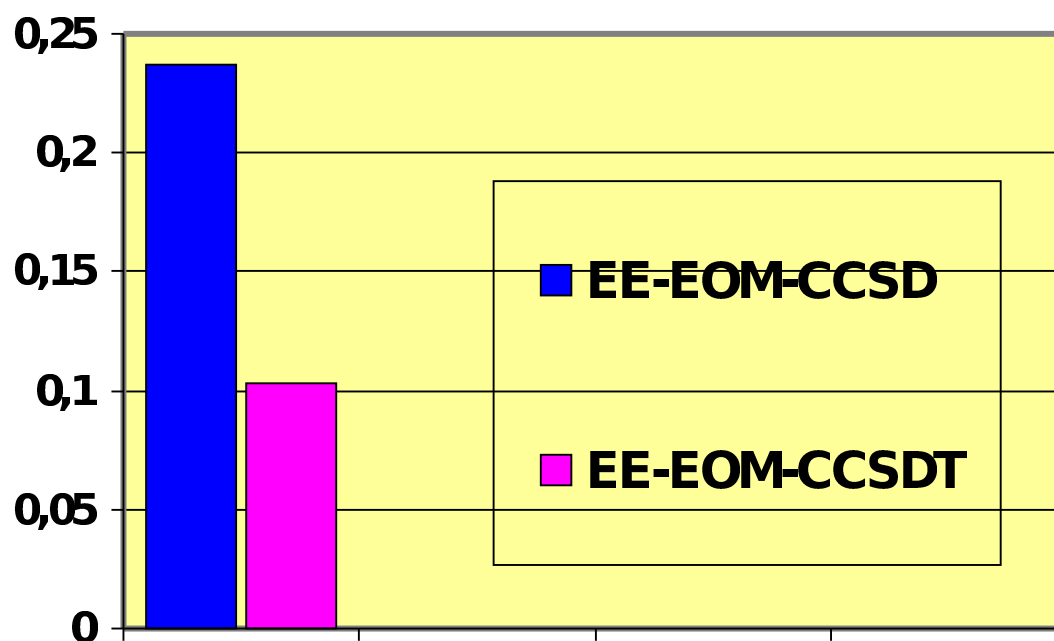
^{a)} M. Musiał, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **119**, 1901 (2003).

^{b)} S. Yang, K. J. Taylor, M. Craycraft, J. Conceicao, C. L. Pettietta, O. Cheshnovsky, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 431 (1988).

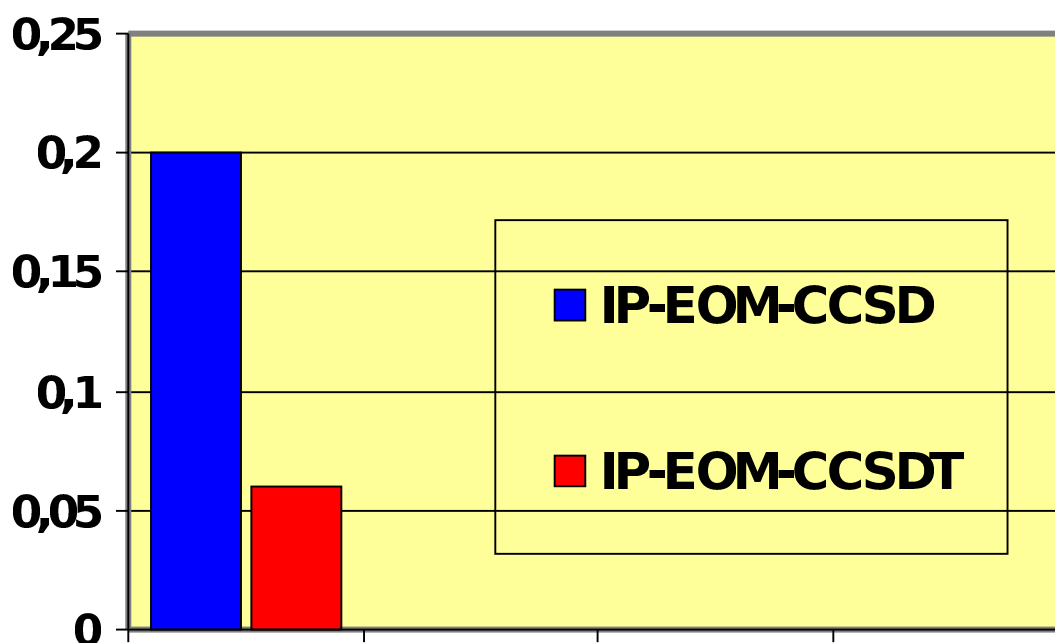
modelem EOM-CCSD, dla których średnie odchylenia od wartości doświadczalnych przekraczają 0.2 eV. Dla wielu przypadków, włączenie do obliczeń operatorów T_3 i R_3 redukuje błąd w przybliżeniu o rząd wielkości.

Znaczącą poprawę jakości wyników uzyskano także przy obliczaniu równowagowych długości wiązań w stanach wzbudzonych (w wielu przypadkach o rząd wielkości) oraz dla częstości harmonicznym w tychże stanach (kilkukrotne zmniejszenie błędu) [34] (patrz Tabela 1.12).

Podobne relacje pomiędzy wariantami EOM-CCSD i EOM-CCSDT, jeśli chodzi o dokładność wyników, są obserwowane w przypadku obliczeń potencjałów jonizacji [20,33,35,36] i powinowactwa elektronowego [21,33] (patrz Tabele 1.10-1.11 oraz rys. 1.15). Np. w przypadku cząsteczki C₂, wartość eksperymentalna wertykalnej energii EA (dla stanu o symetrii ²Σ_g⁺) wynosi 3.30±0.1 eV [56]. Wartość uzyskana na drodze



Rysunek 1.14: Średnie odchylenie (eV) od wartości eksperymentalnych dla energii wzbudzeń.



Rysunek 1.15: Średnie odchylenie (eV) od wartości eksperymentalnych dla potencjałów jonizacji.

Tabela 1.12: Średnie odchylenia^{a)} od wartości eksperymentalnych dla energii wzbudzeń, optymalnych długości wiązań oraz częstości harmoniczných (EOM-CC, baza aug-cc-pVQZ, zamrożone orbitale rdzenia).

R_e (Å)			ω (cm ⁻¹)		
Molekuła	SD	SDT	Molekuła	SD	SDT
N ₂	0.022	0.003	N ₂	177	42
CO	0.024	0.002	CO	114	14

VEE ^{b)} (eV)			AEE ^{c)} (eV)		
Molekuła	SD	SDT	Molekuła	SD	SDT
N ₂	0.234	0.024	N ₂	0.313	0.026
CO	0.171	0.077	CO	0.221	0.011

^{a)}M. Musiał, K. Kowalska, R. J. Bartlett,

J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **768**, 103 (2006).

^{b)}VEE – wertykalne energie wzbudzeń (*vertical excitation energies*).

^{c)}AEE – adiabaticzne energie wzbudzeń (*adiabatic excitation energies*).

teoretycznej wariantem EA-EOM-CCSDT wynosi 3.21 eV [21] a ekstrapolowana do granicy bazy funkcyjnej (CBS, Complete Basis Set limit) – 3.24 eV [21], co daje błąd 0.06 eV.

W Tabeli 1.10 podano średnie odchylenia od wartości FCI dla energii wzbudzeń i potencjałów jonizacji dla szeregu małych molekuł, dla których wyniki FCI są dostępne natomiast na rys. 1.14-1.15 zaprezentowano graficznie średnie odchylenia od wartości eksperymentalnych zebranych z prac [20, 21, 35, 36, 57, 58]. We wszystkich przypadkach uzyskano znakomite wyniki po włączeniu operatorów R_3 .

Bibliografia

- [1] L. Piela, *Idee chemii kwantowej*, PWN, Warszawa, 2004.
- [2] A. Gołębiewski, *Elementy mechaniki i chemii kwantowej*, PWN, Warszawa, 1984.
- [3] A. Gołębiewski, *Chemia kwantowa związków nieorganicznych*, PWN, Warszawa, 1969.
- [4] W. Kołos, *Chemia kwantowa*, PWN, Warszawa, 1986.
- [5] J. Paldus, Čížek, *Adv. Quantum Chem.*, **9**, 105 (1975).
- [6] I. Shavitt, R. J. Bartlett, *Many-Body Methods in Quantum Chemistry: Many Body Perturbation Theory and Coupled Cluster Theory*, Cambridge Press (2009).
- [7] R. J. Bartlett, M. Musiał, *Rev. Mod. Phys.*, **79**, 291 (2007).
- [8] C. G. Wick, *Phys. Rev.*, **80**, 268 (1950).
- [9] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *Adv. Quantum Chem.*, **18**, 281 (1986).
- [10] J. Čížek, *J. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966).
- [11] R. J. Bartlett, J. F. Stanton, in *Reviews in Computational Chemistry*, edited by K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd (VCH Publishers, New York, 1994), Vol. 5, p. 65.
- [12] J. Noga i R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **86**, 7041 (1987), errata: **89**, 3401 (1988).
- [13] S. A. Kucharski i R. J. Bartlett, *Theor. Chim. Acta.*, **80**, 387 (1991).
- [14] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **97**, 4282 (1992).
- [15] M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *Mol. Phys.*, **100**, 1867-1872 (2002).

- [16] D. J. Rowe, *Rev. Mod. Phys.*, **40**, 153 (1968).
- [17] E. R. Davidson, *J. Comput. Phys.*, **17**, 87 (1975).
- [18] K. Hirao, H. Nakatsuji, *J. Comput. Phys.*, **45**, 246 (1982).
- [19] S. A. Kucharski, M. Wloch, M. Musiał, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **115**, 8263 (2001).
- [20] M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **118**, 1128 (2003).
- [21] M. Musiał, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **119**, 1901 (2003).
- [22] H. J. Monkhorst, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.*, **11**, 421 (1977).
- [23] J. F. Stanton, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **98**, 7029 (1993).
- [24] J. F. Stanton, J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, **101**, 8938 (1994).
- [25] J. Geertsen, M. Rittby, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **164**, 57 (1989).
- [26] D. C. Comeau, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **207**, 414 (1993).
- [27] J. D. Watts, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **101**, 3073 (1994).
- [28] J. D. Watts, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **233**, 81 (1995).
- [29] J. D. Watts, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **258**, 581 (1996).
- [30] J. F. Stanton, J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, **111**, 8785 (1999).
- [31] K. Kowalski, P. Piecuch, *J. Chem. Phys.*, **113**, 8490 (2000).
- [32] J. R. Gour, P. Piecuch, *J. Chem. Phys.*, **125**, 234107 (2006).
- [33] M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *Adv. Quantum Chem.*, **47**, 209 (2004).
- [34] M. Musiał, K. Kowalska, R. J. Bartlett, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **768**, 103 (2006).
- [35] M. Musiał, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **384**, 210 (2004).
- [36] M. Musiał, *AIP Conf. Proc.*, **963**, 98 (2007).
- [37] K. Kowalski, P. Piecuch, *J. Chem. Phys.*, **115**, 643 (2001).

- [38] S. Hirata, *J. Chem. Phys.*, **121**, 51 (2004).
- [39] M. Kamiya, S. Hirata, *J. Chem. Phys.*, **125**, 074111 (2006).
- [40] M. Kamiya, S. Hirata, *J. Chem. Phys.*, **126**, 134112 (2007).
- [41] O. Christiansen, H. Koch, P. Joergensen, *J. Chem. Phys.*, **103**, 7429 (1995).
- [42] M. Takahashi, J. Paldus, *J. Chem. Phys.*, **85**, 1486 (1986).
- [43] H. Sekino, R. J. Bartlett, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.* **18**, 255 (1984).
- [44] H. Koch, H. J. A. Jensen, T. Helgaker, P. Jørgensen, *Mol. Phys.* **93**, 3345 (1990).
- [45] H. Nakatsuji, K. Ohta, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **75**, 409 (1986).
- [46] M. Nooijen, *J. Chem. Phys.*, **106**, 6441 (1997).
- [47] S. T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989).
- [48] S. A. Kucharski, J. D. Watts, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **302**, 295 (1999).
- [49] S. A. Kucharski, M. Kolaski, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **114**, 692 (2001).
- [50] M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **547** (2001).
- [51] K. A. Peterson, A. K. Wilson, D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *Teor. Chim. Acta*, **97**, 251 (1997).
- [52] T. Kinoshita, O. Hino, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **123**, 074106 (2005).
- [53] A. Taube, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **128**, 044110 (2008).
- [54] S. Hirata, M. Nooijen, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **326**, 255 (2000).
- [55] S. Hirata, M. Nooijen, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **328**, 459 (2000).
- [56] S. Yang, K. J. Taylor, M. Craycraft, J. Conceicao, C. L. Pettietta, O. Cheshnovsky, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 431 (1988).
- [57] M. Musiał, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **129**, 134105 (2008).
- [58] M. Musiał, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **129**, 044101 (2008).

Dodatek – Reguły Slatera-Condona [1, 3]

Wyznaczanie elementów macierzowych operatorów jedno- i dwu-elektronowych dla funkcji wyznacznikowych Ψ zbudowanych ze spinorbitali ψ_i ($\Psi = |\psi_1\psi_2 \cdots \psi_N|$):

- spinorbitale ψ_i są ortonormalne:

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

- operator jednoelektronowy:

$$F = \sum_i f(i)$$

- operator dwuelektronowy:

$$G = \sum_{ij} g(i, j)$$

- poszukiwane elementy macierzowe:

$$F_{12} = \langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle$$

$$G_{12} = \langle \Psi_1 | G | \Psi_2 \rangle$$

• **I reguła Slatera-Condona:** $\Psi_1 = \Psi_2$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{12} &= \sum_i^N \langle \psi_i(i) | f(i) | \psi_i(i) \rangle \\ &= \sum_i^N \langle \psi_i(1) | f(1) | \psi_i(1) \rangle \\ &= \sum_i^N \langle \psi_i | f | \psi_i \rangle \\ &= \sum_i^N f_{ii} \end{aligned} \tag{1.235}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{12} &= \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (\langle \psi_i(i)\psi_j(j) | g(i, j) | \psi_i(i)\psi_j(j) \rangle - \langle \psi_i(i)\psi_j(j) | g(i, j) | \psi_j(i)\psi_i(j) \rangle) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (\langle \psi_i(1)\psi_j(2) | g(1, 2) | \psi_i(1)\psi_j(2) \rangle - \langle \psi_i(1)\psi_j(2) | g(1, 2) | \psi_j(1)\psi_i(2) \rangle) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (\langle \psi_i\psi_j | g | \psi_i\psi_j \rangle - \langle \psi_i\psi_j | g | \psi_j\psi_i \rangle) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij}^N (\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle) \end{aligned} \tag{1.236}$$

- **II reguła Slatera-Condon:** Ψ_2 : spinorbital ψ_i został zamieniony na ψ'_i (także unormowany i ortogonalny do pozostałych):

$$\mathbf{F}_{12} = \langle \psi_i | f | \psi'_i \rangle = f_{ii'} \quad (1.237)$$

$$\mathbf{G}_{12} = \sum_j (\langle \psi_i \psi_j | g | \psi'_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | g | \psi_j \psi'_i \rangle) = \sum_j (\langle ij | i'j \rangle - \langle ij | j'i \rangle) \quad (1.238)$$

- **III reguła Slatera-Condon:** Ψ_2 : spinorbitale ψ_i i ψ_j zostały zamienione na ψ'_i i ψ'_j :

$$\mathbf{F}_{12} = 0 \quad (1.239)$$

$$\mathbf{G}_{12} = (\langle \psi_i \psi_j | g | \psi'_i \psi'_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | g | \psi'_j \psi'_i \rangle) \quad (1.240)$$

$$= (\langle ij | i'j' \rangle - \langle ij | j'i' \rangle) \quad (1.241)$$

- **IV reguła Slatera-Condon:** Ψ_2 różni się od Ψ_1 trzema lub więcej spinorbitalami

$$\mathbf{F}_{12} = 0 \quad (1.242)$$

$$\mathbf{G}_{12} = 0 \quad (1.243)$$