

METODA SPRZĘŻONYCH KLASTERÓW

Równanie Schrödingera:

$$\hat{H}\Psi_0 = E_0\Psi_0$$

Funkcja falowa Ψ_0 jest sparametryzowana eksponencjalnie:

$$\Psi_0 = e^{\hat{T}}\Phi_0$$

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n$$

operator \mathbf{T}_n jest zdefiniowany poprzez operatory kreacji–anihilacji:

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

Poszukiwanymi wielkościami są współczynniki $t_{ij\dots}^{ab\dots}$ zwane **amplitudami klasterowymi**.

Przypomnijmy dla porównania formę parametryzacji funkcji falowej w metodzie mieszania konfiguracji. Tutaj mamy parametryzację liniową.

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

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

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

CC vs CI

$$C_1 = T_1$$

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

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

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

...

Powyższe relacje są prawdziwe tylko dla metod FCC
FCI (czyli dla rozwiązań dokładnych)

Operator $e^{\hat{T}}$ rozwijamy w szereg:

$$\begin{aligned} e^{\hat{T}} &= 1 + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}^3 + \dots \\ &= \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \\ &+ \frac{1}{2!}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \dots \\ &+ \frac{1}{3!}\hat{T}_1^3 + \frac{1}{2!}\hat{T}_1^2\hat{T}_2 + \hat{T}_1\hat{T}_2\hat{T}_3 + \dots \end{aligned}$$

co pozwoli znaleźć bardziej przyjazne wyrażenie na funkcję falową:

$$\begin{aligned}\Psi_0 &= e^{\hat{T}} \Phi_0 \\ &= \left(1 + \hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \dots\right) \Phi_0 \\ &= \left(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots\right. \\ &\quad + \frac{1}{2!} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \dots \\ &\quad \left. + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 + \frac{1}{2!} \hat{T}_1^2 \hat{T}_2 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 \hat{T}_3 + \dots\right) \Phi_0\end{aligned}$$

Dwie ważne formuły:

- wyrażenie na energię:

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle = E_0 \langle \Phi_0 | e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle$$

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle = E_0$$

- oraz na amplitudy klasterowe:

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle = E_0 \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle$$

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle = E_0 \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | \Phi_0 \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | (\hat{H} e^{\hat{T}})_c | \Phi_0 \rangle = E_0 \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | \Phi_0 \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | (\bar{H} | \Phi_0 \rangle = E_0 \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | \Phi_0 \rangle = 0$$

Rozwinięcie komutatorowe Bakera-Campbella-Hausdorfa

$$e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}} = \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}] + [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] + [[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] + [[[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}]$$

Zatem równanie na amplitudy z poprzedniej strony można zapisać jako:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}} | \Phi_o \rangle = \\ \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}] + [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] + [[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] + \\ [[[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] | \Phi_o \rangle = 0 \end{aligned}$$

Wymiary ekstensywna metody sprzężonych klasterów

Mamy dwa nieoddziałujące układy: A i B (np. dwie cząsteczki wodoru w bardzo dużej odległości). Funkcja referencyjna całości:

$$\Phi_0(\mathbf{A} \cdots \mathbf{B}) = \Phi_0(\mathbf{A}) * \Phi_0(\mathbf{B})$$

(jeżeli A i B nie oddziałują - $\Phi_0(\mathbf{A} \cdots \mathbf{B})$ nie musi być antysymetryzowane pomiędzy A i B) Operator klasyczny dla $(\mathbf{A} \cdots \mathbf{B})$ oznaczmy jako $\hat{T}(\mathbf{A} \cdots \mathbf{B})$

$$\hat{T}(\mathbf{A} \cdots \mathbf{B}) = \hat{T}(\mathbf{A}) + \hat{T}(\mathbf{B})$$

Funkcja falowa całego układu $\Psi(\mathbf{A} \cdots \mathbf{B})$ może być zapisana jako iloczyn:

$$\begin{aligned}\Psi(\mathbf{A} \cdots \mathbf{B}) &= e^{\hat{T}(\mathbf{A} \cdots \mathbf{B})} \Phi_0(\mathbf{A} \cdots \mathbf{B}) \\ &= e^{\hat{T}(\mathbf{A}) + \hat{T}(\mathbf{B})} \Phi_0(\mathbf{A}) \Phi_0(\mathbf{B}) \\ &= e^{\hat{T}(\mathbf{A})} \Phi_0(\mathbf{A}) e^{\hat{T}(\mathbf{B})} \Phi_0(\mathbf{B}) \\ &= \Psi(\mathbf{A}) \Psi(\mathbf{B})\end{aligned}$$

Energia całego układu jest sumą energii dla podukładów A i B:

$$\begin{aligned}\hat{H}(\mathbf{A} \cdots \mathbf{B})\Psi(\mathbf{A} \cdots \mathbf{B}) &= [\hat{H}(\mathbf{A}) + \hat{H}(\mathbf{B})]\Psi(\mathbf{A})\Psi(\mathbf{B}) \\ &= [\hat{H}(\mathbf{A})\Psi(\mathbf{A})]\Psi(\mathbf{B}) + \Psi(\mathbf{A})[\hat{H}(\mathbf{B})\Psi(\mathbf{B})] \\ &= [E(\mathbf{A}) + E(\mathbf{B})]\Psi(\mathbf{A} \cdots \mathbf{B})\end{aligned}$$

Stosowane modele metody CC

- LCCD
- LCCSD
- CCD
- CCSD

CCSDT: CCSD(T), CCSD(T),CCSDT-1,CCSDT-2,CCSDT-3,CCSDT-4,FCCSDT

CCSDTQ