

Skrypt do wykładu

Teoria sprzężonych klasterów i jej zastosowanie do własności molekularnych

Tatiana Korona
Pracownia Chemii Kwantowej
Wydział Chemii
Uniwersytet Warszawski
(wersja 2.1d)
3 grudnia 2012

Informacja odnośnie podanej literatury:

podana jest wyłącznie literatura, z której bezpośrednio korzystałam w przygotowaniu wykładu. Pełny zestaw odnośników do teorii sprzężonych klasterów liczyłby parę tysięcy pozycji!

Dr. Michałowi Przybytkowi należą się duże podziękowania za uważną lekturę pierwszej wersji każdego rozdziału i za wiele uwag, które przyczyniły się – mam nadzieję – do większej przejrzystości manuskryptu.

WYKŁAD 1

1 Przestrzeń Focka

Możliwe jest wyprowadzenie teorii sprzężonych klasterów w pierwszej kwantyzacji, ale o wiele wygodniej jest zrobić to w drugiej.

Założmy, że mamy zbiór M spinorbitali ortonormalnych $\phi_p(\mathbf{x})$,^{F-1} $p = 1, 2, \dots, M$. Ze spinorbitali możemy skonstruować wyznaczniki Slatera^{F-2}, np. dla N elektronów ($N \leq M$),

$$\Phi_{p_1, p_2, \dots, p_N}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{p_1}(\mathbf{x}_1) & \phi_{p_2}(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_{p_N}(\mathbf{x}_1) \\ \phi_{p_1}(\mathbf{x}_2) & \phi_{p_2}(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_{p_N}(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_{p_1}(\mathbf{x}_N) & \phi_{p_2}(\mathbf{x}_N) & \dots & \phi_{p_N}(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{W1-1})$$

Dla N elektronów możemy utworzyć $\binom{M}{N}$ liniowo niezależnych wyznaczników. Każdemu wyznacznikowi podporządkowujemy wektor liczb obsadzeń $|k_1 k_2 \dots k_M\rangle$ (occupation number vector), gdzie k_p przyjmuje wartość 0 lub 1 w zależności od tego, czy spinorbital jest wolny, czy zajęty.

Przykład 1

4 spinorbitale, 2 elektrony. Jednym z możliwych do utworzenia wyznaczników jest:

$$\Phi_{13}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_3(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_3(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix}$$

Odpowiada mu wektor liczb obsadzeń $|\mathbf{k}\rangle = |1010\rangle$.

Przestrzeń wektorową, rozpiętą na wektorach liczb obsadzeń, nazywamy przestrzenią Focka i oznaczamy $F(M)$. Wymiar $F(M)$ wynosi 2^M (mamy 2 możliwości obsadzenia jednego spinorbitalu oraz M spinorbitali, czyli $2 \cdot 2 \cdot \dots \cdot 2$). $F(M)$ dzielimy na podprzestrzenie, otrzymane przez podział N

^{M razy}elektronów między M spinorbitali, oznaczane $F(M, N)$, gdzie $N = 0, 1, 2, \dots, M$:

$$F(M) = F(M, 0) \oplus F(M, 1) \oplus \dots \oplus F(M, N) \oplus \dots \oplus F(M, M) \quad (\text{W1-2})$$

Podprzestrzeń $F(M, 0)$ zawiera tylko jeden wektor $|\underbrace{00 \dots 0}_M\rangle \equiv |vac\rangle$, nazywany stanem prawdziwej (inaczej: fizycznej) próżni (true vacuum state).

^{F-1}Dla wygody wprowadzamy uogólnioną współrzędną \mathbf{x} , obejmującą współrzędne przestrzenne $\mathbf{r} = (x, y, z)$ i współrzędną spinową $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

^{F-2}czyli zantysymetryzowane iloczyny spinorbitali

$F(M, N)$ zawiera wszystkie wektory liczb obsadzeń, dla których

$$\sum_{p=1}^M k_p = N \quad (\text{W1-3})$$

Każdy wektor z $F(M)$ można przedstawić w postaci liniowej kombinacji wektorów bazy, czyli wektorów liczb obsadzeń:

$$|\mathbf{a}\rangle = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle, \text{ gdzie } a_{\mathbf{k}} \text{ jest liczbą zespoloną.}$$

Przykład 2

Cząsteczka H_2 , orbitale σ_g i σ_u , czyli 4 spinorbitale: $\sigma_g\alpha$, $\sigma_g\beta$, $\sigma_u\alpha$, $\sigma_u\beta$. Jeden z najprostszych przypadków metody CI polega na znalezieniu optymalnych współczynników przy konfiguracjach elektronowych σ_g^2 i σ_u^2 , czyli

$$|\Psi\rangle = c_1 |1100\rangle + c_2 |0011\rangle$$

Można zdefiniować iloczyn skalarny 2 wektorów w przestrzeni Focka. Zaczniemy od dwóch wektorów bazy,

$$\langle \mathbf{m} | \mathbf{k} \rangle = \prod_{i=1}^M \delta_{m_i k_i} \equiv \delta_{\mathbf{m}\mathbf{k}} = \begin{cases} 1 & \text{jeśli wektory } |\mathbf{m}\rangle \text{ i } |\mathbf{k}\rangle \text{ są takie same} \\ 0 & \text{jeśli wektory } |\mathbf{m}\rangle \text{ i } |\mathbf{k}\rangle \text{ są różne} \end{cases} \quad (\text{W1-4})$$

Dla dowolnych wektorów mamy

$$\langle \mathbf{a} | \mathbf{b} \rangle = \sum_{km} a_k^* b_m \langle \mathbf{k} | \mathbf{m} \rangle = \sum_k a_k^* b_k \quad (\text{W1-5})$$

Zauważmy, że dzięki wprowadzeniu przestrzeni Focka swobodnie operujemy układami o zmiennej ilości elektronów.

2 Operatory kreacji i anihilacji

W drugiej kwantyzacji posługujemy się tzw. operatorami kreacji i anihilacji w celu konstrukcji wszystkich innych operatorów i stanów. Dla przestrzeni Focka $F(M)$ mamy M operatorów kreacji X_p^\dagger i M operatorów anihilacji X_p ^{F-3}. Operator kreacji X_p^\dagger w działaniu na $|vac\rangle$ daje wektor liczb obsadzeń $|00 \dots 1_p \dots 0\rangle$ ^{F-4}. Jeśli chcemy opisać działanie operatora kreacji na dowolny wektor $|\mathbf{k}\rangle$, to musimy zwrócić też uwagę na znak utworzonego wektora.

^{F-3}Inna spotykana konwencja zapisu operatorów kreacji to X^p .

^{F-4}same zera oprócz jedynki na miejscu p -tym

Wracając do interpretacji wyznacznikowej możemy powiedzieć, że operacja $X_p^\dagger|\mathbf{k}\rangle$ polega na dostawieniu z lewa kolumny

$$\begin{pmatrix} \phi_p(\mathbf{x}_1) \\ \phi_p(\mathbf{x}_2) \\ \vdots \\ \phi_p(\mathbf{x}_{N+1}) \end{pmatrix}$$

do już istniejącego wyznacznika dla N elektronów i uzupełnienia ostatniego wiersza o $\phi_{p_i}(\mathbf{x}_{N+1})$:

$$\begin{vmatrix} \phi_p(\mathbf{x}_1) & \phi_{p_1}(\mathbf{x}_1) & \phi_{p_2}(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_{p_N}(\mathbf{x}_1) \\ \phi_p(\mathbf{x}_2) & \phi_{p_1}(\mathbf{x}_2) & \phi_{p_2}(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_{p_N}(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_p(\mathbf{x}_N) & \phi_{p_1}(\mathbf{x}_N) & \phi_{p_2}(\mathbf{x}_N) & \dots & \phi_{p_N}(\mathbf{x}_N) \\ \phi_p(\mathbf{x}_{N+1}) & \phi_{p_1}(\mathbf{x}_{N+1}) & \phi_{p_2}(\mathbf{x}_{N+1}) & \dots & \phi_{p_N}(\mathbf{x}_{N+1}) \end{vmatrix} \quad (\text{W1-6})$$

Widzimy, że aby otrzymać wyznacznik z właściwą kolejnością kolumn, należy odpowiednią ilość razy przestawić kolumnę ze spinorbitem ϕ_p : tyle razy, ile jest kolumn o numerze p_i mniejszym od p .

Przykład 3
M=3

$$\begin{aligned} X_2^\dagger|101\rangle &= -|111\rangle \\ X_1^\dagger|011\rangle &= |111\rangle \\ X_3^\dagger|110\rangle &= |111\rangle \end{aligned}$$

Ogólnie można zapisać,

$$\begin{aligned} X_p^\dagger|k_1 k_2 \dots k_p \dots k_M\rangle &= \\ &= \underbrace{\prod_{j=1}^{p-1} (-1)^{k_j}}_{\Gamma_p^k} \underbrace{\delta_{k_p 0}}_{\text{Czy stan } p \text{ jest wolny?}} |k_1 k_2 \dots 1_p \dots k_M\rangle \\ &= \Gamma_p^k \delta_{k_p 0} |k_1 k_2 \dots 1_p \dots k_M\rangle \end{aligned} \quad (\text{W1-7})$$

Jeśli spinorbital ϕ_p jest już obsadzony, to otrzymamy

$$X_p^\dagger|k_1 k_2 \dots 1_p \dots k_M\rangle = 0 = X_p^\dagger X_p^\dagger \Gamma_p^k |k_1 k_2 \dots 0_p \dots k_M\rangle \quad (\text{W1-8})$$

czyli w działaniu na dowolny wektor $|\mathbf{k}\rangle$ mamy

$$X_p^\dagger X_p^\dagger |\mathbf{k}\rangle = 0 \quad (\text{W1-9})$$

Podziałajmy teraz na wektor $|\mathbf{k}\rangle$ raz operatorem $X_p^\dagger X_q^\dagger$, a raz $X_q^\dagger X_p^\dagger$, $q > p$:

$$\begin{aligned}
X_p^\dagger X_q^\dagger |k_1 k_2 \dots k_p \dots k_q \dots k_M\rangle &= \\
&= X_p^\dagger \delta_{k_q 0} \Gamma_q^k \underbrace{|k_1 k_2 \dots k_p \dots 1_q \dots k_M\rangle}_{|\mathbf{k}'\rangle} = \\
&= \delta_{k_p 0} \Gamma_p^{k'} \delta_{k_q 0} \Gamma_q^k |k_1 k_2 \dots 1_p \dots 1_q \dots k_M\rangle = \quad (\text{ponieważ } p < q, \text{ mamy } \Gamma_p^{k'} = \Gamma_p^k) \\
&= \delta_{k_p 0} \Gamma_p^k \delta_{k_q 0} \Gamma_q^k |k_1 k_2 \dots 1_p \dots 1_q \dots k_M\rangle
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
X_q^\dagger X_p^\dagger |k_1 k_2 \dots k_p \dots k_q \dots k_M\rangle &= \\
&= X_q^\dagger \delta_{k_p 0} \Gamma_p^k \underbrace{|k_1 k_2 \dots 1_p \dots k_q \dots k_M\rangle}_{|\mathbf{k}''\rangle} = \\
&= \delta_{k_q 0} \Gamma_q^{k''} \delta_{k_p 0} \Gamma_p^k |k_1 k_2 \dots 1_p \dots 1_q \dots k_M\rangle = \quad (\text{bo } \Gamma_q^{k''} = (-1)^{1_p} \Gamma_p^k) \\
&= -\delta_{k_p 0} \Gamma_p^k \delta_{k_q 0} \Gamma_q^k |k_1 k_2 \dots 1_p \dots 1_q \dots k_M\rangle
\end{aligned}$$

Dodając stronami oba równania otrzymujemy, dla $p \neq q$:

$$(X_p^\dagger X_q^\dagger + X_q^\dagger X_p^\dagger) |\mathbf{k}\rangle = 0 \quad (\text{W1-10})$$

co razem z wynikiem dla $p = q$ (równanie (W1-9)) daje

$$X_p^\dagger X_q^\dagger + X_q^\dagger X_p^\dagger = 0 = [X_p^\dagger, X_q^\dagger]_+ \quad (\text{W1-11})$$

Jest to znana relacja antykomutacji dla operatorów kreacji. *Inny zapis antykomutatora to $\{X_p^\dagger, X_q^\dagger\}$.*

Szukamy operatora sprzężonego hermitowsko do X_p^\dagger ^{F-5}.

Operatory sprzężone hermitowsko α i α^\dagger spełniają zależność:

$$(\langle \alpha b | a \rangle)^* = \langle \alpha^\dagger a | b \rangle \quad (\text{W1-12})$$

$$\begin{aligned}
X_p |\mathbf{k}\rangle &= 1 \cdot X_p |\mathbf{k}\rangle = \underbrace{\sum_{\mathbf{m}} |\mathbf{m}\rangle \langle \mathbf{m}|}_{\text{rozwińcie jedynek}} X_p |\mathbf{k}\rangle = \\
&= \sum_{\mathbf{m}} |\mathbf{m}\rangle \langle X_p^\dagger \mathbf{m} | \mathbf{k}\rangle = \\
&= \sum_{\mathbf{m}} |\mathbf{m}\rangle \Gamma_p^m \delta_{m_p 0} \langle m_1 m_2 \dots 1_p \dots m_M | \mathbf{k}\rangle = \\
&= \sum_{\mathbf{m}} |\mathbf{m}\rangle \Gamma_p^m \delta_{m_p 0} \delta_{m_1 k_1} \delta_{m_2 k_2} \dots \delta_{1 k_p} \dots \delta_{m_M k_M} = \\
&= \Gamma_p^k \delta_{k_p 1} |k_1 k_2 \dots 0_p \dots k_M\rangle
\end{aligned}$$

^{F-5}Tzn. musimy podać, jak taki operator działa na dowolny wektor bazy $|\mathbf{k}\rangle$.

Dla operatorów anihilacji mamy następujące zależności:

$$X_p |k_1 k_2 \dots 0_p \dots k_M\rangle = 0 \quad (\text{W1-13})$$

w szczególności $X_p |vac\rangle = 0$, oraz

$$[X_p, X_q]_+ = 0 \quad (\text{W1-14})$$

Podziałajmy na wektor $|\mathbf{k}\rangle$ operatorem $X_p^\dagger X_p$, zwanym operatorem liczby obsadzeń (*occupation-number operator*), oraz operatorem $X_p X_p^\dagger$:

$$\begin{aligned} X_p^\dagger X_p |\mathbf{k}\rangle &= \Gamma_p^k \delta_{k_p 1} X_p^\dagger |k_1 k_2 \dots 0_p \dots k_M\rangle = (\Gamma_p^k)^2 \delta_{k_p 1} |\mathbf{k}\rangle = \delta_{k_p 1} |\mathbf{k}\rangle \\ X_p X_p^\dagger |\mathbf{k}\rangle &= \Gamma_p^k \delta_{k_p 0} X_p |k_1 k_2 \dots 1_p \dots k_M\rangle = (\Gamma_p^k)^2 \delta_{k_p 0} |\mathbf{k}\rangle = \delta_{k_p 0} |\mathbf{k}\rangle \end{aligned}$$

Po zsumowaniu tych równań stronami otrzymujemy:

$$(X_p^\dagger X_p + X_p X_p^\dagger) |\mathbf{k}\rangle = (\delta_{k_p 1} + \delta_{k_p 0}) |\mathbf{k}\rangle = |\mathbf{k}\rangle$$

Dla $p \neq q$ – postępując analogicznie, jak w przypadku wyprowadzenia antykomutatora dla operatorów kreacji – dostajemy:

$$(X_p^\dagger X_q + X_q X_p^\dagger) |\mathbf{k}\rangle = 0 \quad (\text{dla } p \neq q).$$

Stąd dla dowolnych p, q otrzymujemy:

$$[X_p^\dagger, X_q]_+ = \delta_{pq} \quad (\text{W1-15})$$

Wszystkie operatory i funkcje falowe są wyrażane w drugiej kwantyzacji za pomocą operatorów kreacji i anihilacji. Ważną rolę odgrywają operatory, zachowujące liczbę elektronów (oczywiście muszą one posiadać taką samą liczbę operatorów kreacji, jak i anihilacji).

Przykład 4

Przykładowe operatory, zachowujące liczbę elektronów:

- a) operator liczby elektronów (w działaniu na wektor $|\mathbf{k}\rangle$ daje liczbę elektronów, p. równanie (W1-3)):

$$\hat{N} = \sum_{p=1}^M X_p^\dagger X_p$$

- b) operator podstawienia spinorbitali (*spinorbital exchange*)

$$X_q^p = X_p^\dagger X_q$$

- c) 2-ciałowy operator podstawiania spinorbitali („ciało” to elektron) $X_{rs}^{pq} = X_p^\dagger X_q^\dagger X_s X_r$

Z prawej strony są najpierw oba operatory anihilacji, tak aby operator X_{rs}^{pq} w działaniu na wektory $|\mathbf{k}\rangle$ o liczbie obsadzeń mniejszej od 2 dawał zero (gdybyśmy np. użyli definicji $X_r^p X_s^q$, to dla $q = r$ taki operator może dać niezerowy wynik w działaniu na wektor $|0_1 0_2 \dots 1_s \dots 0_M\rangle!$).

Uwaga na zamienioną kolejność $r, s!$

Operator jednoelektronowy, który zapisujemy w pierwszej kwantyzacji jako:

$$\hat{f}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \sum_{i=1}^N \hat{f}(\mathbf{x}_i)$$

w drugiej kwantyzacji ma postać

$$\hat{f} = \sum_{p,q=1}^M f_p^q X_p^\dagger X_q, \quad \text{gdzie}$$

$$f_p^q = \int \phi_p^*(\mathbf{x}) \hat{f}(\mathbf{x}) \phi_q(\mathbf{x}) d\tau$$

Operator dwuelektronowy:

$$\hat{g}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1, i \neq j}^N \hat{g}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j)$$

w drugiej kwantyzacji ma postać

$$\hat{g} = \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s=1}^M g_{pq}^{rs} X_p^\dagger X_q^\dagger X_s X_r, \quad \text{gdzie}$$

$$g_{pq}^{rs} = \int \phi_p^*(\mathbf{x}_1) \phi_q^*(\mathbf{x}_2) \hat{g}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \phi_r(\mathbf{x}_1) \phi_s(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2$$

3 Iloczyn normalny

Iloczyn normalny (*normal product*) operatora $S = S_1 S_2 \dots S_n$ (gdzie S_i może być zarówno operatorem kreacji, jak i anihilacji), oznaczany $N[S]$, to taka postać operatora, która ma wszystkie operatory kreacji przestawione jak najbardziej w lewo (przestawienia odbywają się zgodnie z regułami antykomutacji, czyli zamiana miejscami sąsiednich operatorów powoduje pomnożenie przez -1).

Przykład 5
Znajdowanie iloczynu normalnego

a) $N[X_1^\dagger X_2] = X_1^\dagger X_2$

b) $N[X_1 X_2^\dagger] = -X_2^\dagger X_1$

c) $N[X_1 X_2^\dagger X_3 X_3^\dagger] = -X_2^\dagger X_3^\dagger X_1 X_3$

Ponieważ $X_p|vac\rangle = 0$, to $N[S]|vac\rangle = 0$, o ile S zawiera przynajmniej jeden operator anihilacji. Podobnie $\langle vac|N[S] = 0$, o ile S zawiera przynajmniej jeden operator kreacji. W rezultacie

$$\langle vac|N[S]|vac\rangle = 0, \quad (W1-16)$$

o ile S zawiera jakikolwiek operator kreacji bądź anihilacji.

4 Kontrakcje

Kontrakcją (zwaną też zwiężeniem) dwóch operatorów kreacji bądź anihilacji S_p i S_q nazywamy operator:

$$\underline{S_p S_q} = S_p S_q - N[S_p S_q] \quad (\text{W1-17})$$

Przykład 6

Kontrakcje dla wszystkich kombinacji operatorów kreacji i anihilacji:

- a) $\underline{X_p^\dagger X_q} = X_p^\dagger X_q - N[X_p^\dagger X_q] = 0$
- b) $\underline{X_p X_q^\dagger} = X_p X_q^\dagger - N[X_p X_q^\dagger] = X_p X_q^\dagger + X_q^\dagger X_p = \delta_{pq}$
- c) $\underline{X_p^\dagger X_q^\dagger} = X_p^\dagger X_q^\dagger - N[X_p^\dagger X_q^\dagger] = 0$
- d) $\underline{X_p X_q} = X_p X_q - N[X_p X_q] = 0$

5 Twierdzenie Wicka

Twierdzenie Wicka mówi, że każdy operator może być przedstawiony w postaci:

$$S = S_1 S_2 \dots S_n = N[S_1 S_2 \dots S_n] + \sum N[\underline{S_1 S_2 \dots S_n}] \quad (\text{W1-18})$$

gdzie suma przebiega po wszystkich możliwych kontrakcjach. Dzięki twierdzeniu Wicka i równaniu (W1-16), w celu obliczenia $\langle vac|S|vac \rangle$ musimy jedynie znaleźć całkowicie skontraktowaną część tej sumy.

Przykład 7

Wyrażmy $X_r^p X_s^q$ przez 1- i 2-ciałowy operator podstawienia spinorbitali używając reguł antykomutacji (a) i twierdzenia Wicka (b)

a)

$$\begin{aligned} X_r^p X_s^q &= X_p^\dagger \underbrace{X_r X_q^\dagger}_{-X_q^\dagger X_r + \delta_{rq}} X_s = X_p^\dagger (-X_q^\dagger X_r + \delta_{rq}) X_s = \\ &= -X_p^\dagger X_q^\dagger X_r X_s + \delta_{rq} X_p^\dagger X_s = X_p^\dagger X_q^\dagger X_s X_r + \delta_{rq} X_p^\dagger X_s \end{aligned}$$

b)

$$\begin{aligned} X_r^p X_s^q &= X_p^\dagger X_r X_q^\dagger X_s = N[X_p^\dagger X_r X_q^\dagger X_s] + N[\underbrace{X_p^\dagger X_r}_{X_p^\dagger X_r} X_q^\dagger X_s] + N[\underbrace{X_p^\dagger X_r}_{X_p^\dagger X_r} X_q^\dagger X_s] + \\ &+ N[\underbrace{X_p^\dagger X_r}_{X_p^\dagger X_r} X_q^\dagger X_s] + N[\underbrace{X_p^\dagger X_r}_{X_p^\dagger X_r} X_q^\dagger X_s] + N[\underbrace{X_p^\dagger X_r}_{X_p^\dagger X_r} X_q^\dagger X_s] + \\ &+ N[\underbrace{X_p^\dagger X_r}_{X_p^\dagger X_r} X_q^\dagger X_s] + N[\underbrace{X_p^\dagger X_r}_{X_p^\dagger X_r} X_q^\dagger X_s] = \\ &= -X_p^\dagger X_q^\dagger X_r X_s + 0 - 0 + 0 + \delta_{rq} N[X_p^\dagger X_s] - 0 + 0 + 0 - 0 + \delta_{rq} \cdot 0 = \\ &= X_p^\dagger X_q^\dagger X_s X_r + \delta_{rq} X_p^\dagger X_s = X_r^p X_s^q + \delta_{rq} X_s^p \end{aligned}$$

Zauważmy, że większość kontrakcji mogliśmy od razu odrzucić, postępując się regułami z poprzedniego przykładu.

6 Próżnia Fermiego

Wygodnie jest wprowadzić stan próżni Fermiego^{F-6}. W tym celu wybieramy jeden wektor liczb obsadzeń dla N elektronów (odpowiadający najczęściej wyznacznikowi Hartree-Focka dla stanu podstawowego interesującej nas cząsteczki). Spinorbitale zajęte w tym stanie nazywamy dziurowymi (*hole*) i oznaczamy literami i, j, k, l , a spinorbitale niezajęte – cząstkowymi (*particle*) i oznaczamy literami a, b, c, d . D dowolne spinorbitale oznaczamy literami p, q, r, s . Mamy więc:

$$|0\rangle = X_{i_1}^\dagger X_{i_2}^\dagger \dots X_{i_N}^\dagger |vac\rangle \quad (\text{W1-19})$$

^{F-6}... bo zazwyczaj startujemy z wyznacznika Hartree-Focka dla N elektronów, a wypisywanie N -krotnych kontrakcji jest co najmniej uciążliwe.

Podziałajmy operatorami X_i^\dagger , X_i , X_a^\dagger i X_a na $|0\rangle$:

$$\begin{aligned} X_i^\dagger|0\rangle &= 0 \\ X_i|0\rangle &= \Gamma_i^{(0)}|1_{i_1}1_{i_2}\dots 0_i\dots 1_{i_N}0_{a_1}\dots 0_a\dots 0_M\rangle \\ X_a^\dagger|0\rangle &= \Gamma_a^{(0)}|1_{i_1}1_{i_2}\dots 1_i\dots 1_{i_N}0_{a_1}\dots 1_a\dots 0_M\rangle \\ X_a|0\rangle &= 0. \end{aligned}$$

Widać, że operatory anihilacji dla stanów dziurowych działają na stan $|0\rangle$ jak operatory kreacji, a operatory kreacji dla stanów dziurowych działają nań jak operatory anihilacji. Wygodnie jest wprowadzić tymczasowo nowy zestaw operatorów, zdefiniowanych jako:

$$\begin{aligned} Y_i^\dagger &= X_i \\ Y_i &= X_i^\dagger \\ Y_a^\dagger &= X_a^\dagger \\ Y_a &= X_a \end{aligned}$$

i dodatkowo funkcje h i p , sprawdzające, czy mamy do czynienia ze stanem cząstkowym czy dziurowym:

$$\begin{aligned} h(i) &= 1 \\ h(a) &= 0 \\ p(i) &= 0 \\ p(a) &= 1 \end{aligned}$$

Wprowadzony formalizm nazywany formalizmem cząstkowo-dziurowym (*particle-hole formalism* ($p-h$)). Dla operatorów Y obowiązują te same reguły antykomutacji, co dla operatorów X , możemy też wprowadzić iloczyn normalny (p-h) dla operatora S (oznaczany $\{S\}$ lub czasami $n[S]$) i kontrakcje:

$$\overline{S_p S_q} = S_p S_q - \{S_p S_q\} \quad (\text{W1-20})$$

Podobnie jak i dla operatorów X , tak i dla operatorów Y tylko kontrakcja $\overline{Y_p Y_q^\dagger} = \delta_{pq}$, inne kontrakcje są równe 0. To znaczy, że

$$\begin{aligned} \overline{X_a X_b^\dagger} &= \delta_{ab} \\ \overline{X_i^\dagger X_j} &= \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (\text{W1-21})$$

Dla operatorów Y i nowych („górných”) kontrakcji również działa twierdzenie Wicka.

7 Hamiltonian w formalizmie p-h

Wygodnie jest wprowadzić hamiltonian w postaci iloczynu normalnej w formalizmie p-h. Dla uproszczenia od teraz, kiedy używamy operatorów typu X , pomijamy literę X i piszemy same wskaźniki. $(pr|qs) = \int p^*(1)q^*(2)r^{-1}r(1)s(2)d\tau_1d\tau_2$. Wykorzystamy też od razu znajomość tego, które kontrakcje mogą dawać wynik różny od zera (p. równanie (W1-21)).

$$\begin{aligned}
H &= \sum_{pq} h_p^q p^\dagger q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} (pr|qs) p^\dagger q^\dagger sr = \\
&= \sum_{pq} h_p^q \left(\{p^\dagger q\} + \{p^\dagger \bar{q}\} \right) + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} (pr|qs) \left(\{p^\dagger q^\dagger sr\} + \{p^\dagger \bar{q}^\dagger sr\} + \{p^\dagger \bar{q}^\dagger \bar{s}r\} + \right. \\
&+ \left. \{p^\dagger \bar{q}^\dagger \bar{s}r\} + \{p^\dagger \bar{q}^\dagger s\bar{r}\} + \{p^\dagger \bar{q}^\dagger \bar{s}\bar{r}\} + \{p^\dagger \bar{q}^\dagger s\bar{r}\} \right) = \\
&= \sum_{pq} h_p^q \left(\{p^\dagger q\} + \delta_{pq} h(p) \right) + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} (pr|qs) \left(\{p^\dagger q^\dagger sr\} - \delta_{ps} h(p) \{q^\dagger r\} + \right. \\
&+ \left. \delta_{pr} h(p) \{q^\dagger s\} + \delta_{qs} h(q) \{p^\dagger r\} - \delta_{qr} h(q) \{p^\dagger s\} - \delta_{ps} h(p) \delta_{qr} h(q) + \delta_{pr} h(p) \delta_{qs} h(q) \right) = \\
&= \sum_{pq} h_p^q \{p^\dagger q\} + \sum_i h_i^i + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} (pr|qs) \{p^\dagger q^\dagger sr\} - \frac{1}{2} \sum_{iqr} (ir|qi) \{q^\dagger r\} + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{iqs} (ii|qs) \{q^\dagger s\} + \frac{1}{2} \sum_{ipr} (pr|ii) \{p^\dagger r\} - \frac{1}{2} \sum_{ips} (pi|is) \{p^\dagger s\} + \frac{1}{2} \sum_{ij} [-(ij|ji) + (ii|jj)] = \\
&= \underbrace{\sum_i h_i^i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left((ii|jj) - (ij|ji) \right)}_{E_0} + \sum_{pq} \underbrace{\left(h_p^q + \sum_i [(pq|ii) - (pi|i q)] \right)}_{f_p^q} \{p^\dagger q\} + \\
&+ \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{pqrs} (pr|qs) \{p^\dagger q^\dagger sr\}}_{V_N} = \\
&= E_0 + F_N + V_N = E_0 + H_N
\end{aligned}$$

W E_0 rozpoznajemy energię Hartree-Focka, a pozostała część to hamiltonian w postaci iloczynu normalnego,

$$H_N = \sum_{pq} f_p^q \{p^\dagger q\} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} (pr|qs) \{p^\dagger q^\dagger sr\} \quad (\text{W1-22})$$

Zauważmy, że $\langle 0|H_N|0\rangle = 0$.

Literatura:

1. J. Paldus, X. Li, *A critical assessment of coupled cluster method in quantum chemistry*, Adv. Chem. Phys., **110**, 1 (1999);

2. T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, wyd. John Wiley, 2000; rozdział 1 pt. *Second Quantization*.

WYKŁAD 2

1 Wprowadzenie dokładnej teorii sprzężonych klastrów

W teorii sprzężonych klastrów (*coupled clusters*) przedstawiamy funkcję falową w postaci Ansatzu^{F-1} CC

$$\Psi = e^T \Phi_0 \quad (\text{W2-1})$$

gdzie Φ_0 to funkcja odniesienia (referencyjna), którą jest zazwyczaj wyznacznik Hartree-Focka (czyli $|0\rangle$ – próżnia Fermiego), a T jest operatorem, produkującym wzbudzenia z Φ_0 :

$$T = \sum_{n=1}^N T_n \quad (\text{W2-2})$$

gdzie N to liczba elektronów.

$$T_n = \frac{1}{n!2} \sum_{\substack{i_1 i_2 \dots i_n \\ a_1 a_2 \dots a_n}} \underbrace{t_{a_1 a_2 \dots a_n}^{i_1 i_2 \dots i_n}}_{\text{amplituda } n\text{-ciałowy operator}} \underbrace{X_{a_1}^\dagger X_{a_2}^\dagger \dots X_{a_n}^\dagger X_{i_n} \dots X_{i_2} X_{i_1}}_{\text{podstawienia spinorbitali}}$$

Niezależne operatory podstawienia spinorbitali mamy dla $i_1 > i_2 > \dots > i_n$ i $a_1 > a_2 > \dots > a_n$, więc w powyższym wzorze kompensujemy „overcounting” dając $\frac{1}{n!2}$. Ponieważ zbiory wskaźników (index, indices) dla spinorbitali zajętych (occupied) i wirtualnych (virtual) są rozłączne, mamy np.

$$\begin{aligned} X_{ij}^{ab} &= X_a^\dagger X_b^\dagger X_j X_i = -X_a^\dagger X_b^\dagger X_i X_j = X_a^\dagger X_i X_b^\dagger X_j = X_i^a X_j^b = \\ &= -X_b^\dagger X_a^\dagger X_j X_i = X_b^\dagger X_j X_a^\dagger X_i = X_j^b X_i^a \end{aligned}$$

co dowodzi, że operatory T komutują:

$$[T_n, T_m] = 0 \quad (\text{W2-3})$$

Można udowodnić (Hubbard), że operator T_n jest „połączony” (*connected*), tzn. że nie można go wyrazić w postaci iloczynu niższych wzbudzeń.

Łatwo sprawdzić, że jeśli sumowanie w równaniu (W2-2) rozciąga się do N elektronów, to Ansatz CC jest równoważny FCI (czyli FCC=FCI). W metodzie FCI (*full CI*) przedstawiamy funkcję falową w postaci:

$$\Psi_{FCI} = \sum_{n=0}^N C_n \Phi_0.$$

^{F-1}W niemieckim to słowo ma wiele znaczeń, najlepiej pasującym do sytuacji polskim odpowiednikiem jest słowo „założenie” bądź „punkt wyjściowy”.

Aby pokazać, że FCC=FCI, podajemy poniżej metodę przejścia od jednego zbioru operatorów do drugiego (nie zakładamy normalizacji funkcji FCI do jedności, zamiast tego używamy normalizacji pośredniej: $\langle \Phi_0 | \Psi_{FCC} \rangle = 1$).

$$\Psi_{FCC} = e^T \Phi_0 = (1 + T_1 + T_2 + T_3 + \dots T_N + \frac{1}{2!} T_1^2 + T_1 T_2 + \dots + T_1 T_{N-1} + T_N) \Phi_0$$

Rozwinięcie to się urywa, bo możemy zanihilować co najwyżej N dziur.

$$\begin{aligned} C_0 &= 1 \\ C_1 &= T_1 \\ C_2 &= T_2 + \frac{1}{2} T_1^2 \\ C_3 &= T_3 + T_1 T_2 + \frac{1}{6} T_1^3 \\ C_4 &= T_4 + T_1 T_3 + \frac{1}{2} T_2^2 + \frac{1}{2} T_1^2 T_2 + \frac{1}{24} T_1^4 \\ &\dots \end{aligned}$$

Część „connected” – połączona – operatora C_2

Część „disconnected” – rozłączona – operatora C_2

W wyprowadzeniu użyliśmy równania (W2-3), dzięki czemu można było np. zapisać $\frac{1}{2}(T_1 T_2 + T_2 T_1) = T_1 T_2$.

Podstawiamy Ansatz CC do równania Schrödingera bez czasu:

$$(H_N + E_0)\Psi = (E_{kor} + E_0)\Psi$$

$$H_N \Psi = E_{kor} \Psi$$

$$H_N e^T \Phi_0 = E_{kor} e^T \Phi_0 \quad \text{mnożymy z lewej strony przez } e^{-T}$$

$$e^{-T} H_N e^T \Phi_0 = E_{kor} \Phi_0$$

Wykorzystując znany wzór

$$e^{-A} B e^A = B + [B, A] + \frac{1}{2!} [[B, A], A] + \frac{1}{3!} [[[B, A], A], A] + \dots$$

możemy zapisać ostatnie równanie w postaci rozwiniętej

$$\begin{aligned} (H_N + [H_N, T] + \frac{1}{2!} [[H_N, T], T] + \frac{1}{3!} [[[H_N, T], T], T] + \\ + \frac{1}{4!} [[[[H_N, T], T], T], T]) \Phi_0 = E_{kor} \Phi_0 \end{aligned} \quad (\text{W2-4})$$

Rozwinięcie to urywa się, bo T jest operatorem wzbudzeń, a H_N jest operatorem 2-ciałowym. Aby to sobie lepiej wyobrazić, sprawdźmy ręcznie najprostszy komutator, czyli $[F_N, T_1]$. Stosujemy konwencję sumacyjną Einsteina,

czyli zakładamy sumowanie po powtarzających się wskaźnikach. Pamiętajmy też o tym, że $i^{\overline{\dagger}j} = \delta_{ij}$, $\overline{ab}^{\dagger} = \delta_{ab}$, natomiast inne kontrakcje, tzn. $i\overline{p}^{\dagger}$, $\overline{a}^{\dagger}q$, znikają. Stosujemy tu uogólnione twierdzenie Wicka, które mówi, że dla operatorów, które częściowo już są w postaci iloczynu normalnego, nie rozpatrujemy kontrakcji wewnątrz tych iloczynów. W naszym przypadku pomijamy $\overline{p}^{\dagger}q$ i $\overline{a}^{\dagger}i$.

$$\begin{aligned}
F_N T_1 &= f_p^q \{p^{\dagger}q\} t_a^i \{a^{\dagger}i\} = \\
&= f_p^q t_a^i [\{p^{\dagger}q a^{\dagger}i\} + \{p^{\dagger}q \overline{a}^{\dagger}i\} + \{\overline{p}^{\dagger}q a^{\dagger}i\} + \{\overline{p}^{\dagger}q \overline{a}^{\dagger}i\}] = \\
&= f_p^q t_a^i [\{p^{\dagger}q a^{\dagger}i\} + \delta_{qa} \{p^{\dagger}i\} + \delta_{pi} \{q a^{\dagger}\} + \delta_{pi} \delta_{qa}] = \\
&= f_p^q t_a^i \{p^{\dagger}q a^{\dagger}i\} + f_p^q t_a^i \{p^{\dagger}i\} + f_i^q t_a^i \{q a^{\dagger}\} + f_i^a t_a^i, \\
T_1 F_N &= f_p^q t_a^i \{a^{\dagger}i p^{\dagger}q\} = \quad (\text{bo } i\overline{p}^{\dagger} \text{ i } \overline{a}^{\dagger}q \text{ są } =0) \\
&= f_p^q t_a^i \{p^{\dagger}q a^{\dagger}i\}
\end{aligned}$$

Żeby przejść z $\{a^{\dagger}i p^{\dagger}q\}$ do $\{p^{\dagger}q a^{\dagger}i\}$, dokonaliśmy parzystej liczby przestawień operatorów, więc znak się nie zmienia. Jak widać, komutator $[F_N, T_1]$ zawiera tylko takie człony, które mają co najmniej jeden wspólny wskaźnik, bo niezwiązana część $F_N T_1$ skasuje się z $T_1 F_N$:

$$[F_N, T_1] = f_p^a t_a^i \{p^{\dagger}i\} + f_i^q t_a^i \{q a^{\dagger}\} + f_i^a t_a^i$$

Ponieważ F_N ma dwa wskaźniki, rozwinięcie komutatorowe (równanie (W2-4)) urywa się po dwóch członach, a dla V_N (cztery wskaźniki) – po czterech członach. Jeśli wyznacznik referencyjny Φ_0 jest optymalny, to $f_i^a = 0$ (twierdzenie Brillouina) i całkowicie skontraktowana część powyższego wzoru znika.

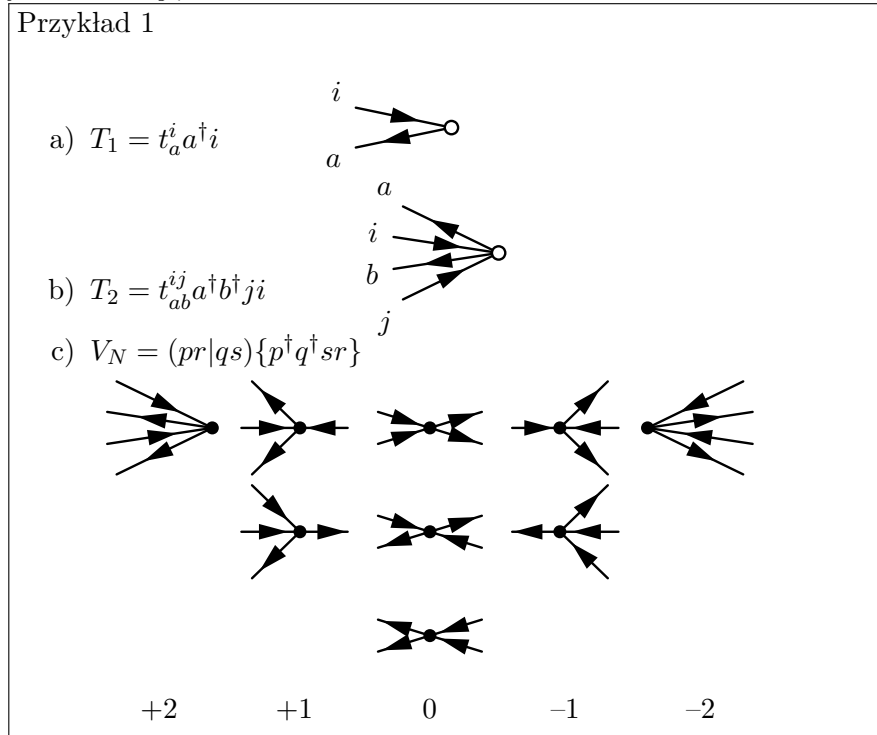
Warto jest wyprowadzić do końca ww. wzór na komutator w przypadku orbitali kanonicznych Hartree-Focka, dla których macierz Focka jest diagonalna. Wtedy $f_j^i = \delta_{ij} \epsilon_i$, $f_b^a = \delta_{ab} \epsilon_a$, $f_i^a = 0$, i w rezultacie otrzymujemy

$$\begin{aligned}
[F_N, T_1] &= \epsilon_a t_a^i \{a^{\dagger}i\} + \epsilon_i t_a^i \{i a^{\dagger}\} + 0 = \\
&= \epsilon_a t_a^i \{a^{\dagger}i\} - \epsilon_i t_a^i \{a^{\dagger}i\} = (\epsilon_a - \epsilon_i) t_a^i \{a^{\dagger}i\}
\end{aligned}$$

2 Podejście diagramatyczne

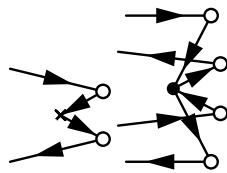
Doszliśmy do momentu, w którym wygodnie jest wprowadzić podejście diagramatyczne. Oznaczmy pustymi kropkami operatory T_n (nazywamy je węzłami (vertex)), wypełnionymi kropkami operator V_N , natomiast krzyżkiem operator F_N . Operatory kreacji i anihilacji X_p^{\dagger} i X_p są oznaczane przez linie ze strzałkami, przy czym linie, odpowiadające operatorom kreacji, wychodzą z węzłów, a linie, odpowiadające operatorom anihilacji, wchodzą do węzłów (czyli obiekty — cząstki lub dziury — się tworzą i znikają). Operatory dziurowe są skierowane w prawo, a operatory cząstkowe w lewo.

Kontrakcja może zająć tylko wtedy, gdy łączona linia nie zmienia kierunku. Jeśli przestawiamy diagramatycznie iloczyn operatorów AB, to operator A umieszczamy na diagramie z lewej strony. *Jeśli operatory A i B komutują (amplitudy T), to kolejność nie ma znaczenia. Zazwyczaj ustawiamy więc amplitudy pionowo jedna nad drugą.*^{F-2}



Przy okazji wygodnie jest wprowadzić pojęcie poziomu wzbudzenia (*excitation level*). Operatory T_n mają poziom wzbudzenia równy $+n$, natomiast poziom wzbudzenia operatorów F_N i V_N może być równy odpowiednio $-1, 0, +1$ oraz $-2, -1, 0, +1, +2$.

W podejściu diagramatycznym łatwo jest zobaczyć, dlaczego równanie (W2-4) urywa się po $\frac{1}{2}[[F_N, T], T]$ i po $\frac{1}{24}[[[[V_N, T], T], T], T]$:



Można zapisać, że

$$e^{-T} H_N e^T = (H_N e^T)_C = [H_N (1 + T_1 + T_2 + \dots + \frac{1}{2} T_1^2 + T_1 T_2 + \dots)]_C,$$

^{F-2}Inna często spotykana konwencja rysowania diagramów to góra-dół (linia cząstkowa jest skierowana do góry).

gdzie litera „C” oznacza, że bierzemy jedynie część połączoną (*connected*), czyli diagramy składające się z „jednego kawałka”.

3 Równania CC

Równania na energię korelacji i na amplitudy otrzymujemy rzutując równanie (W2-4) na odpowiednio stan próżni Fermiego i na wyznaczniki 1-,2-,...-krotnie wzbudzone.

Wyznacznik jednowzbudzony otrzymujemy przez podziałanie 1-ciałowym operatorem podstawienia spinorbitali na wyznacznik odniesienia:

$$\Phi_i^a = X_i^a |0\rangle$$

$$\langle 0 | (H_N e^T)_C | 0 \rangle = E_{kor} \langle 0 | 0 \rangle = E_{kor} \quad (\text{W2-5})$$

$$\langle \Phi_i^a | (H_N e^T)_C | 0 \rangle = E_{kor} \langle \Phi_i^a | 0 \rangle = 0 \quad (\text{W2-6})$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | (H_N e^T)_C | 0 \rangle = E_{kor} \langle \Phi_{ij}^{ab} | 0 \rangle = 0 \quad (\text{W2-7})$$

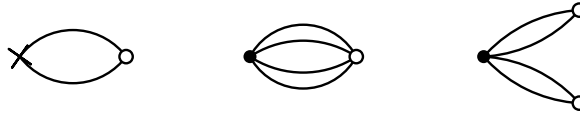
itd. F-3

Aby ustalić, które człony rozwinięcia uczestniczą w tych wzorach, wygodnie jest użyć koncepcji poziomu wzbudzenia. Dla energii korelacji sumaryczny poziom wzbudzenia operatorów musi być równy 0, więc tylko takie człony mogą dawać niezerowy wkład:

$$E_{kor} = \langle 0 | H_N | 0 \rangle + \langle 0 | (F_N T_1)_C | 0 \rangle + \langle 0 | (V_N T_2)_C | 0 \rangle + \frac{1}{2} \langle 0 | (V_N T_1^2)_C | 0 \rangle$$

Jeszcze łatwiej jest to zauważyć w podejściu diagramatycznym: operator V_N może mieć maksymalnie 4 linie skierowane w prawo (2 linie cząstkowe i 2 dziurowe), więc jeśli mamy uzyskać całkowicie skontraktowany człon, to musimy dać po prawej stronie operatory T mające w sumie 4 linie, czyli 1 operator T_2 lub 2 operatory T_1 . Mamy $H = H_N + \langle 0 | H | 0 \rangle$, stąd $\langle 0 | H | 0 \rangle = \langle 0 | H_N | 0 \rangle + \langle 0 | H | 0 \rangle$, a stąd już wynika, że $0 = \langle 0 | H_N | 0 \rangle$.

$$E_{kor} = \langle 0 | (F_N T_1)_C | 0 \rangle + \langle 0 | (V_N T_2)_C | 0 \rangle + \frac{1}{2} \langle 0 | (V_N T_1^2)_C | 0 \rangle$$



W dalszych rysunkach w tym rozdziale pomijamy strzałki, ponieważ interesuje nas tylko ogólna struktura równań, np. ilukrotnie wzbudzone operatory T występują w danym równaniu. Jeśli zachodzi taka potrzeba, takie szkielety diagramów można uzupełnić o strzałki, rysując je na wszystkie możliwe sposoby, jak to zrobiliśmy w Przykładzie 1 dla operatora V_N .





^{F-3} $\langle \Psi | A | \Psi \rangle$ – taki zapis często się stosuje, chociaż lepiej byłoby stosować zapis z jedną kreską: $\langle \Psi | A \Psi \rangle$. Jeśli mamy dwie kreski, to dopiero ta lewa oddziela **bra** od **ketu**.

Zauważmy, że we wzorze na energię korelacji mamy jedynie operatory T_1 i T_2 .

Przeprowadźmy teraz podobną analizę równań zrutowanych na wyznaczniki 1- i 2-krotnie wzbudzone.




W równaniach zrutowanych na wyznaczniki 1-krotnie wzbudzone sumaryczny poziom wzbudzenia wynosi +1. Taki wynik możemy uzyskać na kilka sposobów:



$$0 = \langle \Phi_i^a | [F_N + F_N T_1 + F_N (T_2 + \frac{1}{2} T_1^2) +$$








(wzbudzenia: +1 0 + 1 -1 + 2)

$$+ V_N T_1 + V_N (T_2 + \frac{1}{2} T_1^2) + V_N (T_3 + T_2 T_1 + \frac{1}{6} T_1^3)]_C | 0 \rangle$$


(0 + 1 -1 + 2 -2 + 3)

Zwróćmy uwagę, że w równaniach zrutowanych na wzbudzenia pojedyncze mamy co najwyżej amplitudy potrójnie wzbudzone.






Przypadek +1 + 1, czyli $F_N T_1$ nie daje wkładu „connected”: 




Rzutowanie na wzbudzenia podwójne (uwaga na brak $\frac{1}{6} T_1^3$):



$$0 = \langle \Phi_{ij}^{ab} | [F_N T_2 + F_N (T_3 + T_1 T_2) +$$



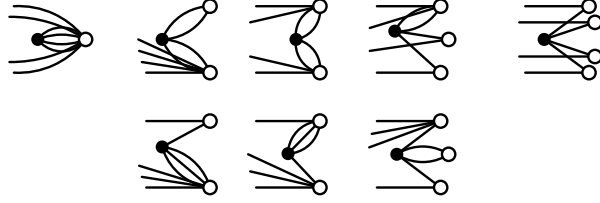
$$+ V_N + V_N T_1 + V_N (T_2 + \frac{1}{2} T_1^2) + V_N (T_3 + T_2 T_1 + \frac{1}{6} T_1^3) +$$

$$+V_N(T_4+ T_3T_1+ \frac{1}{2}T_2^2+ \frac{1}{2}T_2T_1^2+ \frac{1}{24}T_1^4)]_C|0\rangle$$



Tutaj mamy amplitudy co najwyżej poczwórnje wzbudzone. Ogólnie amplitudy n -krotnie wzbudzone pojawiają się po raz pierwszy w równaniach zrzutowanych na wzbudzenia $(n - 2)$ -krotne.

Równania zrzutowane na wzbudzenia potrójne:

$$0 = \langle \Phi_{ijk}^{abc} | [F_N T_4 + F_N T_3 + V_N T_2 + V_N (T_3 + T_2 T_1) + V_N (T_4 + T_3 T_1 + \frac{1}{2} T_2 T_1^2) + V_N (T_5 + T_4 T_1 + T_3 T_2 + \frac{1}{2} T_2^2 T_1 + \frac{1}{2} T_3 T_1^2 + \frac{1}{6} T_2 T_1^3)]_C | 0 \rangle$$

Przypadek $+2 + 1$, czyli $V_N T_1$ nie daje wkładu „connected”. Zauważmy brak $\frac{1}{2} T_1^2$ dla przypadku $+1 + 2$, $\frac{1}{6} T_1^3$ dla przypadku $0 + 3$ oraz $\frac{1}{24} T_1^4$ dla przypadku $-1 + 4$, co wynika z braku możliwości połączenia V_N z daną ilością amplitud T .

Żeby obliczyć energię korelacji, potrzebujemy amplitud pojedynczo i podwójnie wzbudzonych, ale żeby je otrzymać, musimy rozwiązać układ sprzężonych równań nieliniowych na amplitudy t , zawierających również amplitudy potrójnie, poczwórnje itd. wzbudzone.

Na marginesie: Jeślibyśmy mieli dokładne amplitudy T_3 i T_4 , to moglibyśmy je podstawić do równań (W2-6) i (W2-7) i otrzymać dokładne T_1 i T_2 (czyli dokonilibyśmy „odprzęgnięcia” wyższych wzbudzeń). Te T_1 i T_2 można by następnie podstawić do wzoru na energię korelacji. W wyniku takiej procedury uzyskalibyśmy *dokładną* energię korelacji. Oczywiście zazwyczaj nie znamy dokładnych T_3 i T_4 , ale możemy uzyskać ich przybliżenia ze „źródła zewnętrznego”, np. z MRCI. Taka metoda poprawiania energii korelacji nosi nazwę metody poprawionej zewnętrznie (*externally corrected method*) (rozwijanej przez Paldusa i wsp., m.in. Piecucha).

Zajmijmy się najpierw wzorem na energię. Ponieważ obliczamy wartość

średnią z $|0\rangle$, szukamy jedynie pełnych kontrakcji:

$$\begin{aligned}
E_{kor} &= \sum_{pqia} \langle 0 | f_p^q t_a^i \{p^\dagger q\} \{a^\dagger i\} + \sum_{pqrsijab} \frac{1}{2} (pr|qs) \frac{1}{4} t_{ab}^{ij} \{p^\dagger q^\dagger sr\} \{a^\dagger b^\dagger ji\} + \\
&+ \sum_{pqrsijab} \frac{1}{2} (pr|qs) \frac{1}{2} t_a^i t_b^j \{p^\dagger q^\dagger sr\} \{a^\dagger i\} \{b^\dagger j\} | 0 \rangle = \\
&= \langle 0 | \sum_{pqia} f_p^q t_a^i \{p^\dagger q a^\dagger i\} + \\
&+ \sum_{pqrsijab} \frac{1}{2} (pr|qs) \frac{1}{4} (t_{ab}^{ij} + 2t_a^i t_b^j) [\{p^\dagger q^\dagger s r a^\dagger b^\dagger j i\} + \{p^\dagger q^\dagger s r a^\dagger b^\dagger j i\} + \\
&\quad + \{p^\dagger q^\dagger s r a^\dagger b^\dagger j i\} + \{p^\dagger q^\dagger s r a^\dagger b^\dagger j i\}] | 0 \rangle = \\
&= \sum_{ia} f_i^a t_a^i + \frac{1}{2} \sum_{ijab} [(ia|jb) - (ja|ib)] [\frac{1}{2} t_{ab}^{ij} + t_a^i t_b^j] = \\
&= \sum_{ia} f_i^a t_a^i + \frac{1}{2} \sum_{ijab} [(ia|jb) - (ja|ib)] \frac{1}{2} t_{ab}^{ij} + \\
&+ \frac{1}{4} \sum_{ijab} [(ia|jb) - (ja|ib)] t_a^i t_b^j + \frac{1}{4} \sum_{ijab} [(ia|jb) - (ja|ib)] t_a^i t_b^j = \\
&\text{(zamieniamy wskaźniki } i \text{ i } j \text{ w ostatniej sumie)} \\
&= \sum_{ia} f_i^a t_a^i + \frac{1}{4} \sum_{ijab} [(ia|jb) - (ja|ib)] [t_{ab}^{ij} + t_a^i t_b^j - t_a^j t_b^i]
\end{aligned}$$

Zauważmy, że człon w nawiasie ma tę samą symetrię permutacyjną ze względu na przestawienie wskaźników, co samo t_{ab}^{ij} .

Jeśli jako wyznacznika odniesienia (referencyjnego) używamy zoptymalizowanego wyznacznika Hartree-Focka, to mamy $f_i^a = 0$ (twierdzenie Brillouina). *Dobrze jest jednak trzymać ten człon w równaniach na energię korelacji oraz na amplitudy (dla amplitud dodatkowo niediagonalne f_j^i i f_b^a). Jako przykład użyteczności takiego podejścia może posłużyć obliczenie momentu dipolowego metodą różnic skończonych bez relaksacji orbitalnej. Wtedy do diagonalnej (w bazie orbitali kanonicznych Hartree-Focka) macierzy f_q^p będziemy mieli dodane pole U i przypadkowym operatorem Focka w polu będzie $F + U$, który ma niezerowe elementy pozadiagonalne pochodzące od U .*

4 Przybliżone metody CC

Przybliżone metody w teorii sprzężonych klasterów otrzymujemy

- zaniedbując wyższe wzbudzenia w T ;
- dotatkowo zaniedbując niektóre człony w równaniach na amplitudy;
- wprowadzając *a posteriori*, czyli po obliczeniu amplitud, poprawki do energii korelacji.

W tabelce poniżej podane są przykładowe przybliżone metody CC, pierwsza kolumna zawiera uwzględniany poziom T .

$T = \dots$	a	a+b	a+c
T_1	CCS ^a		
T_2	CCD		
$T_1 + T_2$	CCSD	CC2,QCISD	CCSD(T)
$T_1 + T_2 + T_3$	CCSDT	CC3,CCSDT-1	CCSDT(Q)
$T_1 + T_2 + T_3 + T_4$	CCSDTQ		

^a Dla energii metoda CCS jest równoważna z HF, bo jeśli $f_i^a = 0$, to $E_{kor}^{CCS} = \sum_{ia} f_i^a t_a^i = 0$.

Zajmijmy się teraz najprostszym i historycznie pierwszym podejściem CCD. Równania na amplitudy t_{ab}^{ij} otrzymujemy z równań:

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | [F_N T_2 + V_N + V_N T_2 + \frac{1}{2} V_N T_2^2]_C | 0 \rangle = 0$$

dla wszystkich i, j, a, b takich, że $i > j$ i $a > b$. Po wstawieniu rozwinięć na F_N , V_N i T_2 i przeprowadzeniu odpowiednich kontrakcji otrzymamy układ równań na amplitudy t_{ab}^{ij} . Zauważmy, że będzie to układ równań kwadratowych. Schematycznie można taki układ przedstawić w postaci:

$$0 = a_I + \sum_J b_{IJ} t_J + \sum_{JK} c_{IJK} t_J t_K, \quad I = 1, 2, \dots, (\text{liczba amplitud } t_I)$$

I oznacza zbiór wskaźników $(ijab)$.

Ten układ równań ze względu na jego duże rozmiary rozwiązujemy iteracyjnie. Układy równań kwadratowych mają wiele rozwiązań, nie zawsze rzeczywistych, co potencjalnie może stanowić problem w obliczeniach. Z drugiej strony wiemy o związku między amplitudami CC i amplitudami (liniowych) metod CI, więc można się spodziewać, że wybierając odpowiedni punkt startowy i odpowiednią metodę iteracyjną otrzymamy właściwe rozwiązanie (tzn. odpowiadające fizycznemu stanowi podstawowemu badanego układu).

Idea metody iteracyjnej jest następująca: dzielimy człon liniowy

$$\sum_J b_{IJ} t_J = -d_I t_I + \sum_J b'_{IJ} t_J,$$

a następnie przenosimy $-d_I t_I$ na lewą stronę:

$$d_I t_I = a_I + \sum_J b'_{IJ} t_J + \sum_{JK} c_{IJK} t_J t_K.$$

W ten sposób przygotowaliśmy równanie do procedury iteracyjnej, która wygląda następująco:

$$d_I t_I^{(n)} = a_I + \sum_J b'_{IJ} t_J^{(n-1)} + \sum_{JK} c_{IJK} t_J^{(n-1)} t_K^{(n-1)}.$$

Dla orbitali kanonicznych mamy $(F_N T_2)_C = -(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b) t_{ab}^{ij} \{a^\dagger b^\dagger j i\}$, więc zazwyczaj jako d_I stosujemy różnicę energii orbitalnych. Jako $t^{(0)}$ podstawia się najczęściej 0.

Problem wielu rozwiązań równań CCD został zbadany m.in. przez Kowalskiego i wsp. przy użyciu metody homotopii.

Użycie metody iteracyjnej do rozwiązywania równań CC pozwala nam dodatkowo uzmysłwić sobie związek między metodą CC a metodą rachunku zaburzeń Møllera-Plesseta, czyli wielociałowego rachunku zaburzeń (*many-body perturbation theory – MBPT*)^{F-4}. Np. w pierwszej iteracji, jeśli stosujemy orbitale kanoniczne i startujemy z zerowych amplitud, otrzymamy energię MP2.

5 Konsystencja rozmiarowa

Jeśli mamy układ, składający się z dwóch nieoddziałujących cząsteczek A i B, to od metody przybliżonej oczekujemy, że jej energie i funkcje falowe będą spełniały warunek tzw. konsystencji rozmiarowej (*size-consistency*), tzn. że energia całego układu $A + B$ będzie się równała sumie energii cząsteczek A i B, obliczonych tą samą metodą.

Hamiltonian takiego układu $H = H_A + H_B$ (oddziaływanie $V_{AB} = 0$). Ponieważ zbiór zmiennych dla A i B jest rozłączny, to jeśli znamy rozwiązania dla A i B:

$$H_A \Psi_A = E_A \Psi_A$$

$$H_B \Psi_B = E_B \Psi_B$$

to możemy zapisać rozwiązania dla problemu własnego AB

$$H \Psi_{AB} = E_{AB} \Psi_{AB},$$

jako

$$\Psi_{AB} = \Psi_A \Psi_B$$

$$E_{AB} = E_A + E_B.$$

^{F-4}Dla nas „ciało”=elektron

Przykład 2

Metoda CID nie jest konsystentna rozmiarowo, podczas gdy metoda CCD jest:

$$\Psi^{CID} = (1 + C_2)\Phi_0$$

$$\Psi^{CCD} = e^{T_2}\Phi_0 = (1 + T_2 + \frac{1}{2}T_2^2 + \dots)\Phi_0 = (1 + C'_2 + C'_4 + \dots)\Phi_0$$

$$\text{gdzie } C'_2 = T_2$$

$$C'_4 = \frac{1}{2}T_2^2 \text{ itp.}$$

Jak widać, CCD uwzględnia też (większą) część wzbudzeń poczwórnych, tzw. (*disconnected quadruples*) – patrz następny wykład. Np. dla dwóch cząsteczek wodoru A i B (geometria: cząsteczki są równoległe i prostopadłe do osi łączącej środki cząsteczek, odległość HH w cząsteczce 1.4 bohra, odległość AB 10 bohrów; baza aug-cc-pVTZ), otrzymujemy następujące wyniki w j.at.:

$$\begin{aligned} E_{AB}^{CCD} &= & -2,345026 \\ 2 \cdot E_A^{CCD} &= & -2,345020 \\ E_{AB}^{CID} &= & -2,343671 \end{aligned}$$

Dla układu 2-elektronowego $E_{CID} = E_{CCD}$.

Czego brakuje metodzie CID w tym przypadku:

$$\begin{aligned} \Psi_A^{CID}\Psi_B^{CID} &= (1 + C_2^A)(1 + C_2^B)\Phi_0^A\Phi_0^B = \\ &= (1 + C_2^A + C_2^B + \underbrace{C_2^A C_2^B}_{\text{wzbudzenia poczwórne, nie uwzględniane w CID dla dimeru}})\Phi_0^A\Phi_0^B \end{aligned}$$

Literatura:

1. J. Paldus, X. Li, *A critical assessment of coupled cluster method in quantum chemistry*, Adv. Chem. Phys., **110**, 1 (1999);
2. R.J. Bartlett, *Coupled-cluster theory: an overview of recent developments*, w *Modern Electronic Structure Theory*, wyd. D. R. Yarkony, Signapore, 1995.

WYKŁAD 3

1 Związek między wielociałowym rachunkiem zaburzeń Møllera-Plesseta a teorią sprzężonych klastrów

Historycznie rzecz biorąc, Ansatz CC ma swoje źródło w MBPT (*many-body perturbation theory*). Przypomnijmy więc sobie najpierw podstawy MBPT.

W rachunku zaburzeń dzielimy hamiltonian na część niezaburzoną, dla której znamy dokładne rozwiązania, oraz zaburzenie. W przypadku hamiltonianu H_N wygodnie jest użyć podziału $H_N = F_N + V_N$. Funkcje własne F_N , w przypadku stosowania orbitali kanonicznych Hartree-Focka^{F-1}, to n -krotnie ($n = 0, 1, 2, \dots$) wzbudzone wyznaczniki, a energie własne to różnica sum energii orbitalnych dla spinorbitali cząstkowych i dziuowych:

$$F_N \Phi_{i_1 i_2 \dots i_n}^{a_1 a_2 \dots a_n} = (\epsilon_{a_1} + \epsilon_{a_2} + \dots + \epsilon_{a_n} - \epsilon_{i_1} - \epsilon_{i_2} - \dots - \epsilon_{i_n}) \Phi_{i_1 i_2 \dots i_n}^{a_1 a_2 \dots a_n} \quad (\text{W3-1})$$

^{F-1}Dla orbitali kanonicznych $\phi_p(\mathbf{x}_1)$ zachodzi związek: $\hat{f}(\mathbf{r}_1)\phi_p(\mathbf{r}_1) = \epsilon_p\phi_p(\mathbf{r}_1)$. Dla dowolnych orbitali możemy zapisać jedynie $\hat{f}(\mathbf{r}_1)\chi_p(\mathbf{r}_1) = \sum_q f_q^p \chi_q(\mathbf{r}_1)$.

Przykład 1

Sprawdźmy równanie (W3-1) dla wyznacznika 1-krotnie wzbudzonego, stosując uogólnione twierdzenie Wicka oraz zakładając kanoniczność spinorbitali:

$$\begin{aligned}
F_N \Phi_i^a &= \sum_{pq} f_p^q \{p^\dagger q\} \{a^\dagger i\} |0\rangle = \sum_{pq} f_p^q (\{p^\dagger q a^\dagger i\} + \{p^\dagger \overline{q a^\dagger i}\} + \{\overline{p^\dagger q a^\dagger i}\} + \{\overline{p^\dagger \overline{q a^\dagger i}}\}) |0\rangle = \\
&= \sum_{pq} f_p^q (\{p^\dagger q a^\dagger i\} + \delta_{qa} \{p^\dagger i\} + \delta_{pi} \{q a^\dagger\} + \delta_{qa} \delta_{pi}) |0\rangle = \\
&= (\sum_{pq} f_p^q \{p^\dagger q a^\dagger i\} + \sum_p f_p^a \{p^\dagger i\} + \sum_q f_i^q \{q a^\dagger\} + f_i^a) |0\rangle = \\
&(\text{ogólnie: } \sum_{pq} = \sum_{bc} + \sum_{bj} + \sum_{jb} + \sum_{jk},
\end{aligned}$$

ale dla spinorbitali kanonicznych części mieszane nie dają wkładu, bo $f_j^b = 0$)

$$\begin{aligned}
&= (\sum_{bc} f_b^c \{b^\dagger c a^\dagger i\} + \sum_{jk} f_j^k \{j^\dagger k a^\dagger i\} + \sum_p f_p^a \{p^\dagger i\} + \sum_q f_i^q \{q a^\dagger\} + f_i^a) |0\rangle = \\
&= (\sum_b \epsilon_b \{b^\dagger b a^\dagger i\} + \sum_j \epsilon_j \{j^\dagger j a^\dagger i\} + \epsilon_a \{a^\dagger i\} + \epsilon_i \{i a^\dagger\} + 0) |0\rangle = \\
&= (0 + 0 + \epsilon_a \{a^\dagger i\} - \epsilon_i \{a^\dagger i\}) |0\rangle = \\
&= (\epsilon_a - \epsilon_i) \{a^\dagger i\} |0\rangle.
\end{aligned}$$

Kasowanie się członu z $\{b^\dagger c a^\dagger i\}$ zachodzi, bo:

$$\{b^\dagger c a^\dagger i\} = \{X_b^\dagger X_c X_a^\dagger X_i\} = \{Y_b^\dagger Y_c Y_a^\dagger Y_i\} = Y_b^\dagger Y_a^\dagger Y_i^\dagger Y_c = X_b^\dagger X_a^\dagger X_i X_c,$$

a wiadomo, że X_c w działaniu na próżnię Fermiego daje 0.

Podobnie udowadniamy kasowanie się członu z $\{j^\dagger k a^\dagger i\}$.

Zauważmy, że mamy $F_N |0\rangle = 0|0\rangle$, czyli że dla niezaburzonego stanu podstawowego energia $E^{(0)} = 0$, a funkcja falowa $\Psi^{(0)} = |0\rangle$. Kolejne rzędy rachunku zaburzeń otrzymujemy, rozwijając równanie:

$$(F_N + \lambda V_N) \Psi(\lambda) = E(\lambda) \Psi(\lambda)$$

na rzędy w λ , skąd przy założeniu normalizacji pośredniej^{F-2}:

$$-F_N \Psi^{(n)} = V_N \Psi^{(n-1)} - \sum_{k=0}^n E^{(k)} \Psi^{(n-k)} \quad (\text{W3-2})$$

$$E^{(n)} = \langle \Psi^{(0)} | V_N \Psi^{(n-1)} \rangle. \quad (\text{W3-3})$$

^{F-2} $\langle \Psi^{(0)} | \Psi(\lambda) \rangle = 1$, stąd w każdym rzędzie $n > 0$ dostajemy $\langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(n)} \rangle = 0$

Pierwsza poprawka do energii znika, bo

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

Wobec tego sumowanie w równaniu (W3-2) zaczyna się efektywnie od $k = 2$. Używając tzw. zredukowanej rezolwenty^{F-3}:

$$\mathcal{R} = \sum_{n=1}^N \mathcal{R}_n$$

$$\mathcal{R}_n = \frac{1}{n!^2} \sum_{\substack{a_1 a_2 \dots a_n \\ i_1 i_2 \dots i_n}} \frac{|\Phi_{i_1 i_2 \dots i_n}^{a_1 a_2 \dots a_n}\rangle \langle \Phi_{i_1 i_2 \dots i_n}^{a_1 a_2 \dots a_n}|}{\epsilon_{i_1} + \epsilon_{i_2} + \dots + \epsilon_{i_n} - \epsilon_{a_1} - \epsilon_{a_2} - \dots - \epsilon_{a_n}}$$

otrzymujemy dla kolejnych rzędów:

$$\Psi^{(1)} = \mathcal{R}V_N|0\rangle; \quad E^{(2)} = \langle 0 | V_N \mathcal{R}V_N | 0 \rangle$$

$$\Psi^{(2)} = (\mathcal{R}V_N)^2|0\rangle - E^{(2)} \underbrace{\mathcal{R}|0\rangle}_{\text{równe zero}} = (\mathcal{R}V_N)^2|0\rangle; \quad E^{(3)} = \langle 0 | V_N (\mathcal{R}V_N)^2 | 0 \rangle$$

$$\Psi^{(3)} = \boxed{(\mathcal{R}V_N)^3|0\rangle} - \boxed{E^{(2)}\mathcal{R}^2V_N|0\rangle}; \quad E^{(4)} = \boxed{\langle 0 | V_N (\mathcal{R}V_N)^3 | 0 \rangle} - \boxed{E^{(2)}\langle 0 | V_N \mathcal{R}^2V_N | 0 \rangle}$$

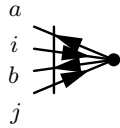
itd.

W trzecim rzędzie dla funkcji falowej i czwartym rzędzie dla energii korelacji pojawiają się po raz pierwszy dodatkowe człony, zwane członami renormalizacyjnymi (*renormalization terms*) – w wyższych rzędach pojawiają się one w większej liczbie. Pierwszy (główny) człon tych równań nazywany jest po angielsku *principal term*.

Diagramatycznie \mathcal{R} zaznaczamy przez pionową linię, więc np. dla funkcji pierwszego rzędu:

$$\Psi^{(1)} = \mathcal{R}V_N|0\rangle = \frac{1}{4} \sum_{ijab} \frac{(ai|bj) - (aj|bi)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} X_{ij}^{ab}|0\rangle \quad (\text{W3-4})$$

mamy taki diagram:






Diagramy *unlinked* to takie, które

1. zawierają dwie lub więcej niepołączonych liniami części oraz
2. co najmniej jedna z tych części to tzw. diagram próżniowy (*vacuum diagram*), tzn. diagram bez wychodzących bądź wchodzących linii.

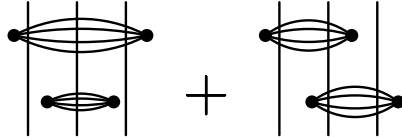
^{F-3} „zredukowanej”, bo sumowanie nie obejmuje stanu podstawowego

Jeśli diagram zawiera części niepołączone liniami, ale z każdej części wychodzą bądź wchodzą jakieś linie, to diagram jest *linked*, ale *disconnected*. W końcu: jeśli diagram składa się tylko z jednej części, to jest on *connected* (oraz oczywiście *linked*).

<i>connected</i> oraz <i>linked</i>	<i>linked</i> , ale <i>disconnected</i>	<i>unlinked</i>
		

2 Twierdzenie o *linked clusters*

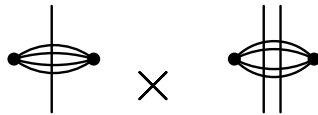
Weźmy jako przykład $E^{(4)}$. Dla tej poprawki człony *unlinked* z $\langle 0|V_N(\mathcal{R}V_N)^3|0\rangle$ to:



Oznaczmy różnicę energii orbitalnych dla górnej części diagramu przez a , a dolnej części przez b . Ponieważ liczniki obu diagramów są identyczne, cała różnica między nimi zawiera się w mianownikach. Suma mianowników energetycznych to

$$\frac{1}{a(a+b)a} + \frac{1}{a(a+b)b} = \frac{a+b}{a^2b(a+b)} = \frac{1}{a^2b}$$

Człon renormalizacyjny to:



więc daje on mianownik $\frac{1}{a^2b}$. W ten sposób sprawdziliśmy, że diagramy *unlinked* z członu głównego $E^{(4)}$ kasują się z członem renormalizacyjnym.

Człony renormalizacyjne nie są konsyistentne rozmiarowo. *Łatwo to sprawdzić. Weźmy m nieoddziałujących jednakowych cząsteczek. Możemy założyć, że spinorbitalne układu tych cząsteczek są zlokalizowane na poszczególnych cząsteczkach i że nakrywanie między spinorbitalami, należącymi do różnych cząsteczek jest zaniedbywalne. Wtedy sumowanie po spinorbitalach, które dostajemy np. w członie $E^{(2)} = \langle 0|V_N\mathcal{R}V_N|0\rangle$ po wstawieniu rozwinięć na V_N i \mathcal{R} , rozkłada się na m sumowań po spinorbitalach pojedynczej cząsteczki. Schematycznie można napisać dla sumy po spinorbitalach p, q (gdzie przez M_A oznaczamy*

ilość spinorbitali danej cząsteczki, a sumowanie \sum_A^m biegnie po wszystkich cząsteczkach):

$$\begin{aligned} \sum_{p=1}^M \sum_{q=1}^M Q_{pq} &= \sum_A^m \sum_B^m \sum_{p_A}^{M_A} \sum_{q_B}^{M_B} Q_{p_A q_B} = (\text{wiemy, że } Q_{p_A q_B} = 0 \text{ dla } A \neq B) \\ &= \sum_A^m \sum_{p_A}^{M_A} \sum_{q_A}^{M_A} Q_{p_A q_A} = (\text{dla } m \text{ jednakowych cząsteczek}) \\ &= m \sum_{p_A}^{M_A} \sum_{q_A}^{M_A} Q_{p_A q_A}. \end{aligned}$$

Oznacza to, że dla członu $E^{(2)} = \langle 0 | V_N \mathcal{R} V_N | 0 \rangle$ dostaniemy m energii drugiego rzędu obliczonych dla pojedynczej cząsteczki: $m E_A^{(2)}$. Podobnie dla członu $\langle 0 | V_N \mathcal{R}^2 V_N | 0 \rangle$ dostaniemy m wkładów dla pojedynczej cząsteczki (oznaczymy go przez y_A): $m y_A$. W rezultacie człon renormalizacyjny daje nam wkład $m^2 E_A^{(2)} y_A$. Ponieważ ten wkład skaluje się z ilością cząsteczek jak m^2 , a nie m , człon renormalizacyjny nie jest konsystentny rozmiarowo.

Twierdzenie o *linked clusters* mówi nam, że dla MBPT wkłady *unlinked* z członu głównego są kasowane przez człony renormalizacyjne, tak że energia MBPT jest konsystentna rozmiarowo. Zgodnie z tym twierdzeniem możemy zapisać:

$$\Psi^{(n)} = \{(\mathcal{R} V_N)^n | 0\rangle\}_L \quad (\text{W3-5})$$

$$E^{(n+1)} = \{ \langle 0 | V_N (\mathcal{R} V_N)^n | 0 \rangle \}_L \quad (\text{W3-6})$$

gdzie L oznacza, że bierzemy tylko diagramy *linked*. Napiszmy funkcje falowe kilku pierwszych rzędów:

$$\Psi^{(1)} = \{ \mathcal{R} V_N | 0 \rangle \}_L$$

Diagram dla $\Psi^{(1)}$ jest podany pod równaniem (W3-4). Jak widać, dla pierwszego rzędu otrzymujemy tylko wzbudzenia podwójne, czyli

$$\{ \mathcal{R} V_N | 0 \rangle \}_L = T_2^{(1)} | 0 \rangle$$

Dla funkcji falowej drugiego rzędu otrzymujemy części pojedynczo, podwójnie, potrójnie i poczwórnje wzbudzone:

$$\Psi^{(2)} = \{ (\mathcal{R} V_N)^2 | 0 \rangle \}_L$$

$$\begin{array}{cccccc} \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array} & + & \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array} & + & \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array} & + & \begin{array}{c} \text{---} \\ | \\ \text{---} \end{array} \\ T_1^{(2)} & & T_2^{(2)} & & T_3^{(2)} & & \frac{1}{2} [T_2^{(1)}]^2 \end{array}$$

Po raz pierwszy pojawia się tu diagram *linked*, ale *disconnected*. Ponieważ ze względu na symetrię dwie realizacje czasowe (czas biegnie wzdłuż osi poziomej) są identyczne, możemy zapisać:

$$\begin{array}{c}
 \text{Diagram 1} \\
 = \frac{1}{2} (\text{Diagram 2} + \text{Diagram 3}) = \frac{1}{2} (\text{Diagram 4})^2
 \end{array}$$

bo, oznaczając mianowniki energetyczne tak jak wcześniej, dostajemy

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{(a+b)a} + \frac{1}{(a+b)b} \right) = \frac{1}{2} \frac{1}{ab}$$

Okazuje się więc, że człon *disconnected* daje nam $\frac{1}{2}[T_2^{(1)}]^2$.

Rozpatrzmy teraz wzbudzenia potrójne:

$\Psi^{(3)} = \{(\mathcal{R}V_N)^3|0\rangle\}_L =$ dużo diagramów, wśród nich kilka typu *disconnected*

Znajdźmy wszystkie warianty takiego oto diagramu:

$$\begin{array}{c}
 \text{Diagram 1} + \text{Diagram 2} + \text{Diagram 3} = \text{Diagram 4} \times \text{Diagram 5}
 \end{array}$$

Oznaczając mianowniki energetyczne przez a, c, b otrzymujemy:

$$\frac{1}{(a+c)cb} + \frac{1}{(a+c)(a+b)b} + \frac{1}{(a+c)(a+b)a} = \frac{1}{abc}$$





Stąd otrzymamy $T_1^{(2)}T_2^{(1)}$. Widzimy więc, że krok po kroku z członów *linked*, *disconnected* wyrażenia na funkcję falową odtwarzamy nieliniowe człony rozwinięcia $e^T|0\rangle$.

Podjęcie CC można więc traktować jako technikę sumacyjną dla MBPT, dzięki której unikamy problemów ze zbieżnością rachunku zaburzeń. Zwróćmy uwagę, że wybrane typy diagramów są w CC wysumowane do nieskończoności.

Z praktycznego punktu widzenia dobrze jest umieć przeanalizować, czy dana przybliżona metoda zawiera wszystkie człony do k -tego rzędu w MBPT.

Dla funkcji falowych najniższy rząd MBPT (= ilość V_N), w którym wchodzi (na sposób *connected*) amplitudy n -krotnie wzbudzone, to:

krotność wzbudzenia	1	2	3	4
rząd MBPT	2	1	2	3

Zauważmy, że:

1. T_2 wchodzi w pierwszym rzędzie, a T_1 w drugim, co uzasadnia podejście CCD.
2. część *disconnected* wzbudzeń poczwórnych, czyli $\frac{1}{2}T_2^2$, wchodzi w drugim rzędzie, a część *connected* w trzecim, co uzasadnia założenie $T_4 \ll \frac{1}{2}T_2^2$.
3. T_1 wchodzi w drugim rzędzie, jeśli $|0\rangle$ jest wyznacznikiem Hartree-Focka.

Można łatwo sprawdzić, że energia CCSD jest dokładna do trzeciego rzędu MBPT. Dlaczego: Energia drugiego i trzeciego rzędu MBPT wyrażają się wzorami

$$E^{(2)} = \langle 0|V_N T_2^{(1)}|0\rangle,$$

$$E^{(3)} = \langle 0|V_N T_2^{(2)}|0\rangle,$$

a operatory $T_2^{(1)}$ i $T_2^{(2)}$ nie zawierają wkładów od amplitud potrójnie wzbudzonych (tzn. we wzorach na te operatory nie spotykamy nigdzie \mathcal{R}_3). Część potrójnie wzbudzona operatora $T^{(2)}$ nie daje wkładu do energii $E^{(3)}$ ze względu na różnice poziomu wzbudzenia. Natomiast już operator $T_2^{(3)}$ zawiera wkład od wzbudzeń potrójnych (oznaczymy tę część $T_{2t}^{(3)}$):

$$T_{2t}^{(3)}|0\rangle = \mathcal{R}_2(V_N T_3^{(2)})|0\rangle \quad (\text{W3-7})$$

Doszliśmy więc do momentu, w którym można wprowadzić metody dokładniejsze niż CCSD, w sensie uwzględniania np. wszystkich diagramów MBPT do 4. rzędu.

3 CCSD(T)

W praktycznej chemii kwantowej metoda CCSD(T) jest tak rozpowszechniona, że zasługuje na szczegółowe omówienie. Poprawka do energii korelacji CCSD(T) zawiera wszystkie wkłady do 4. rzędu w MBPT oraz część wkładów 5. i wyższych rzędów. Została ona wprowadzona przez Raghavachariego i wsp. w 1989 roku, my jednak rozpatrzemy heurystyczne wprowadzenie, zaproponowane przez Stanton.

Najpierw zauważmy, że metodę CC można rozpatrzeć w postaci problemu własnego (mimo iż nie jest to metoda wariacyjna). Energia korelacji CC jest wartością własną przetransformowanego przez podobieństwo hamiltonianu \overline{H}_N^x (*similarity-transformed hamiltonian*):

$$\overline{H}_N^x = e^{-T^x} H_N e^{T^x}.$$

W tym rozdziale dokładne operatory CC oznaczamy przez T^x , a przybliżone przez $T = T(\text{CCSD})$. Możemy znaleźć reprezentację macierzową \overline{H}_N^x w

podprzestrzeni Focka $F(M, N)$, rozpiętej na wyznacznikach $0, 1, 2, \dots, N$ -wzbudzonych. Jeśli oznaczymy przez X wyznacznik inny niż wyznacznik odniesienia, to dla dokładnych amplitud T^x mamy

$$\langle X | \overline{H_N^x} | 0 \rangle = 0,$$

co wynika ze spełniania równań na amplitudy CC (p. wykład 2). Macierz $\overline{H_N^x}$ jest niesymetryczna, stąd ma różne prawe i lewe wektory własne, odpowiadające jednej wartości własnej. Lewe (L_j) i prawe (R_i) wektory własne są biortonormalne, tzn. $\langle R_i | L_j \rangle = \delta_{ij}$. Jedną z wartości własnych macierzy $\overline{H_N^x}$ jest E_{kor}^x , a odpowiadający jej wektor własny to $(1, 0, 0, \dots)$, bo

$$\overline{H_N^x} | 0 \rangle = E_{kor}^x | 0 \rangle$$

$$\begin{pmatrix} E_{kor}^x & \bar{H}_{0S}^x & \bar{H}_{0D}^x & 0 & 0 \\ 0 & \bar{H}_{SS}^x & \bar{H}_{SD}^x & \bar{H}_{ST}^x & 0 \\ 0 & \bar{H}_{DS}^x & \bar{H}_{DD}^x & \bar{H}_{DT}^x & \bar{H}_{DQ^+}^x \\ 0 & \bar{H}_{TS}^x & \bar{H}_{TD}^x & \bar{H}_{TT}^x & \bar{H}_{TQ^+}^x \\ 0 & \bar{H}_{Q^+S}^x & \bar{H}_{Q^+D}^x & \bar{H}_{Q^+T}^x & \bar{H}_{Q^+Q^+}^x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = E_{kor}^x \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

W tym równaniu np. \bar{H}_{ST}^x oznacza blok prostokątny: wzbudzenia pojedyncze – wzbudzenia potrójne, a Q^+ oznacza wzbudzenia poczwórne i wyższe. Wektor lewostronny odpowiadający wartości własnej E_{kor}^x oznaczymy jako

$$\mathcal{L}^x = (1 \lambda_S \lambda_D \lambda_T \lambda_{Q^+})$$

λ_S, λ_D itd. odpowiadają operatorom 1-,2-krotnej itd. deekscytacji.

$$(1 \lambda_S \lambda_D \lambda_T \lambda_{Q^+}) \begin{pmatrix} E_{kor}^x & \bar{H}_{0S}^x & \bar{H}_{0D}^x & 0 & 0 \\ 0 & \bar{H}_{SS}^x & \bar{H}_{SD}^x & \bar{H}_{ST}^x & 0 \\ 0 & \bar{H}_{DS}^x & \bar{H}_{DD}^x & \bar{H}_{DT}^x & \bar{H}_{DQ^+}^x \\ 0 & \bar{H}_{TS}^x & \bar{H}_{TD}^x & \bar{H}_{TT}^x & \bar{H}_{TQ^+}^x \\ 0 & \bar{H}_{Q^+S}^x & \bar{H}_{Q^+D}^x & \bar{H}_{Q^+T}^x & \bar{H}_{Q^+Q^+}^x \end{pmatrix} = E_{kor}^x (1 \lambda_S \lambda_D \lambda_T \lambda_{Q^+})$$

Przypominamy sobie prosty fakt z algebry: jeśli mamy problem własny dla macierzy A :

$$Ax = ax$$

to przetransformowana macierz $U^{-1}AU$ ma takie same wartości własne:

$$\begin{aligned} Ax &= ax \\ AUU^{-1}x &= ax \\ \underbrace{U^{-1}AU}_{\bar{A}} \underbrace{U^{-1}x}_y &= a \underbrace{U^{-1}x}_y \\ \bar{A}y &= ay \end{aligned}$$

Podstawmy teraz za A reprezentację macierzową hamiltonianu H_N oraz $\exp T^x$ za U .

Wróćmy teraz do metody CCSD. Jeśli oznaczymy $e^{-T}H_N e^T$ przez \bar{H}_N , gdzie $T = T(\text{CCSD})$, to $\langle X|\bar{H}_N|0\rangle = 0$ tylko dla X pojedynczo i podwójnie wzbudzonych. Element $\langle 0|\bar{H}_N|0\rangle = E_{kor}^{\text{CCSD}}$. Problem własny (prawostronny) \bar{H}_N w pełnej przestrzeni $F(M, N)$ wygląda następująco:

$$\begin{pmatrix} E_{kor}^{\text{CCSD}} & \bar{\mathbf{H}}_{0S} & \bar{\mathbf{H}}_{0D} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{\mathbf{H}}_{SS} & \bar{\mathbf{H}}_{SD} & \bar{\mathbf{H}}_{ST} & 0 \\ 0 & \bar{\mathbf{H}}_{DS} & \bar{\mathbf{H}}_{DD} & \bar{\mathbf{H}}_{DT} & \bar{\mathbf{H}}_{DQ+} \\ \bar{\mathbf{H}}_{T0} & \bar{\mathbf{H}}_{TS} & \bar{\mathbf{H}}_{TD} & \bar{\mathbf{H}}_{TT} & \bar{\mathbf{H}}_{TQ+} \\ \bar{\mathbf{H}}_{Q+0} & \bar{\mathbf{H}}_{Q+S} & \bar{\mathbf{H}}_{Q+D} & \bar{\mathbf{H}}_{Q+T} & \bar{\mathbf{H}}_{Q+Q+} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \mathbf{r}_S \\ \mathbf{r}_D \\ \mathbf{r}_T \\ \mathbf{r}_{Q+} \end{pmatrix} = E_{kor}^x \begin{pmatrix} 1 \\ \mathbf{r}_S \\ \mathbf{r}_D \\ \mathbf{r}_T \\ \mathbf{r}_{Q+} \end{pmatrix}$$

Uprośmy trochę ten zapis: przestrzeń, złożoną z wyznacznika odniesienia i wyznaczników pojedynczo i podwójnie wzbudzonych będziemy oznaczać literą **g** (od: główny), a pozostałą część literą **w** (od: wtórny). Przepisujemy powyższe równanie w nowych oznaczeniach:

$$\begin{pmatrix} \bar{\mathbf{H}}_{gg} & \bar{\mathbf{H}}_{gw} \\ \bar{\mathbf{H}}_{wg} & \bar{\mathbf{H}}_{ww} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{r}_g \\ \mathbf{r}_w \end{pmatrix} = E_{kor}^x \begin{pmatrix} \mathbf{r}_g \\ \mathbf{r}_w \end{pmatrix}$$

Używając techniki podziału (*partition technique*) Löwdina można zapisać:

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{H}}_{gg}\mathbf{r}_g + \bar{\mathbf{H}}_{gw}\mathbf{r}_w &= E_{kor}^x\mathbf{r}_g \\ \bar{\mathbf{H}}_{wg}\mathbf{r}_g + \bar{\mathbf{H}}_{ww}\mathbf{r}_w &= E_{kor}^x\mathbf{r}_w \quad \text{stąd } \mathbf{r}_w = (E_{kor}^x - \bar{\mathbf{H}}_{ww})^{-1}\bar{\mathbf{H}}_{wg}\mathbf{r}_g \end{aligned}$$

co po podstawieniu do pierwszego równania daje

$$E_{kor}^x\mathbf{r}_g = \bar{\mathbf{H}}_{gg}\mathbf{r}_g + \bar{\mathbf{H}}_{gw}(E_{kor}^x - \bar{\mathbf{H}}_{ww})^{-1}\bar{\mathbf{H}}_{wg}\mathbf{r}_g$$

Podziałajmy z lewej strony wektorem $\langle \lambda_g |$ – projekcją dokładnego lewostronnego wektora własnego na podprzestrzeń **g**. *Pamiętajmy, że $\langle \lambda_g | \mathbf{r}_g \rangle = 1$.* Otrzymamy

$$E_{kor}^x = \langle \lambda_g | \bar{\mathbf{H}}_{gg} | \mathbf{r}_g \rangle + \langle \lambda_g | \bar{\mathbf{H}}_{gw} (E_{kor}^x - \bar{\mathbf{H}}_{ww})^{-1} \bar{\mathbf{H}}_{wg} | \mathbf{r}_g \rangle \quad (\text{W3-8})$$

Na razie nie zrobiliśmy żadnych przybliżeń.

Przeanalizujmy teraz, jakiego najniższego rzędu w sensie MBPT są elementy $\bar{\mathbf{H}}_{xy}$. Przez Δ_n oznaczamy wyznacznik n -wzbudzony.

1. $\bar{\mathbf{H}}_{w0}$ – wiodący rząd 2, bo: $\langle \Delta_3 | [V_N, T_2] | 0 \rangle \neq 0$
2. $\bar{\mathbf{H}}_{ww}$ – wiodący rząd 0, bo: $\langle \Delta_3 | F_N \Delta_3 \rangle \neq 0$
3. $\bar{\mathbf{H}}_{gw}$ – wiodący rząd 1, bo: $\langle \Delta_2 | V_N \Delta_3 \rangle \neq 0$ i $\langle \Delta_1 | V_N \Delta_3 \rangle \neq 0$

Pojęcie „rząd wiodący” oznacza, że dana wielkość zawiera jeszcze wkłady wyższych rzędów, stąd będziemy go oznaczać nawiasami kwadratowymi $[n]$ dla odróżnienia od „czystych” rzędów MBPT.

Zamieńmy λ_g i \mathbf{r}_g w równaniu (W3-8) na ich odpowiedniki CCSD, oznaczone przez $\mathcal{L}^\dagger = (1, \Lambda^\dagger)$ i $\mathcal{R} = (1, 0, \dots)$ oraz $\bar{\mathbf{H}}_{xy}$ w drugim członie na ich przybliżenia wiodącego rzędu w MBPT. Zamiana dokładnych λ_g i \mathbf{r}_g na ich odpowiedniki CCSD jest uzasadniona, bo różnica między nimi jest co najmniej rzędu trzeciego w MBPT (p. $T_{2i}^{(3)}$, równanie (W3-7)). Dokładniej: patrz dodatek 1. Uzyskujemy wtedy

$$\begin{aligned}
E_{kor}^x &\approx \langle \mathcal{L}^\dagger | \bar{\mathbf{H}}_{gg} | 0 \rangle + \langle \mathcal{L}^\dagger | \bar{\mathbf{H}}_{gw}^{[1]} (-\bar{\mathbf{H}}_{ww}^{[0]})^{-1} \bar{\mathbf{H}}_{wg}^{[2]} | 0 \rangle = \\
&E_{kor}^{\text{CCSD}} + \langle \Lambda^\dagger | V_N \mathcal{R}_3 [V_N, T_2] | 0 \rangle = \\
&= E_{kor}^{\text{CCSD}} + \langle \Lambda_2^\dagger | V_N \mathcal{R}_3 [V_N, T_2] | 0 \rangle + \langle \Lambda_1^\dagger | V_N \mathcal{R}_3 [V_N, T_2] | 0 \rangle \approx \\
&\approx E_{kor}^{\text{CCSD}} + \langle T_2 | V_N \mathcal{R}_3 [V_N, T_2] | 0 \rangle + \langle T_1 | V_N \mathcal{R}_3 [V_N, T_2] | 0 \rangle
\end{aligned}$$

Przybliżenie Λ_2^\dagger przez T_2 i Λ_1^\dagger przez T_1 jest uzasadnione, bo różnią się one w rzędzie co najmniej trzecim.

Poprawka CCSD(T) to dwa ostatnie człony tego równania, są one odpowiednio wiodącego rzędu 4. i 5. w MBPT.

4 Dodatek

Jak wygląda dokładny wektor prawostronny r^x (wektor, składający się z jedynek i ciągu zer dla \bar{H}_N^x) dla hamiltonianu, przetransformowanego z e^T :

$$\begin{aligned}
e^{-T^x} H_N e^{T^x} r^x &= E_{kor}^x r^x \\
e^{-T^x} e^T e^{-T} H_N e^T e^{-T} e^{T^x} r^x &= E_{kor}^x r^x \\
e^{-(T^x-T)} e^{-T} H_N e^T e^{T^x-T} r^x &= E_{kor}^x r^x \\
e^{-(T^x-T)} \bar{H}_N e^{T^x-T} r^x &= E_{kor}^x r^x \\
\bar{H}_N e^{T^x-T} r^x &= E_{kor}^x e^{T^x-T} r^x \\
r &= e^{T^x-T} r^x
\end{aligned}$$

Różnica $T_n^x - T_n$ dla $n = 1, 2$ jest wiodącego rzędu trzeciego:

$$T_n^x - T_n = T^{[3]}$$

stąd

$$r_g = e^{T^{[3]}} r_g^x = (1 + T^{[3]} + \dots) r_g^x$$

Stąd część pojedynczo i podwójnie wzbudzona w \mathbf{r}_g jest wiodącego rzędu 3.

Jakie przybliżenia robimy, zamieniając λ_g i \mathbf{r}_g na odpowiedniki z CCSD w pierwszym członie równania na E_{kor}^x :

$$\begin{aligned}
\langle \lambda_g | \bar{\mathbf{H}}_{gg} \mathbf{r}_g \rangle &= \langle 0 | (\mathcal{L} + \mathcal{L}^{[3]}) \bar{\mathbf{H}}_{gg} (1 + R^{[3]}) | 0 \rangle = \\
&= \langle 0 | \mathcal{L} \bar{\mathbf{H}}_{gg} | 0 \rangle + \underbrace{\langle 0 | \mathcal{L}^{[3]} \bar{\mathbf{H}}_{gg} | 0 \rangle}_{E_{kor}^{CCSD} \langle 0 |} + \underbrace{\langle 0 | \mathcal{L} \bar{\mathbf{H}}_{gg} R^{[3]} | 0 \rangle}_{E_{kor}^{CCSD} \langle 0 | \mathcal{L}} + \langle 0 | \mathcal{L}^{[3]} \bar{\mathbf{H}}_{gg} R^{[3]} | 0 \rangle = \\
&= E_{kor}^{CCSD} + E_{kor}^{CCSD} \langle 0 | \mathcal{L}^{[3]} | 0 \rangle + E_{kor}^{CCSD} \langle 0 | \mathcal{L} R^{[3]} | 0 \rangle + \langle 0 | \mathcal{L}^{[3]} \bar{\mathbf{H}}_{gg} R^{[3]} | 0 \rangle = \\
&= E_{kor}^{CCSD} + 0 + \underbrace{E_{kor}^{CCSD} \langle 0 | \mathcal{L} R^{[3]} | 0 \rangle}_{\text{wiodący rząd 5, unlinked – pomijamy}} + \underbrace{\langle 0 | \mathcal{L}^{[3]} \bar{\mathbf{H}}_{gg} R^{[3]} | 0 \rangle}_{\text{wiodący rząd 6}}
\end{aligned}$$

Literatura:

1. J. Paldus, X. Li, *A critical assessment of coupled cluster method in quantum chemistry*, Adv. Chem. Phys., **110**, 1 (1999);
2. K. Raghavachari et al., *A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories*, Chem. Phys. Lett., **157**, 479 (1989);
3. J. F. Stanton, *Why CCSD(T) works: a different perspective*, Chem. Phys. Lett., **281**, 130 (1991).

WYKŁAD 4

1 Dokończenie omawiania CCSD(T)

„Wyprowadzimy” pierwszy człon poprawki CCSD(T) do energii korelacji bezpośrednio z rachunku zaburzeń MBPT. Wzór na energię korelacji to

$$E_{kor} = \langle 0|V_N T_2|0\rangle + \frac{1}{2}\langle 0|V_N T_1^2|0\rangle.$$

Drugi człon jest wiodącego rzędu 5. w MBPT, więc nie musimy się nim zajmować (chodzi nam o poprawkę 4. rzędu). Rozpatrzmy więc człon pierwszy. W tym członie najważniejszy nieuwzględniony w CCSD wkład pochodzi od amplitud potrójnych, które dają wkład do amplitud podwójnych w 3. rzędzie MBPT:

$$\begin{aligned} T_{2t}^{(3)} &= \mathcal{R}_2(V_N T_3^{(2)}) \text{ gdzie} \\ T_3^{(2)} &= \mathcal{R}_3(V_N T_2^{(1)}). \end{aligned}$$

Najważniejszy (= 4. rzędu w MBPT) wkład spoza CCSD do energii korelacji to

$$\begin{aligned} \langle 0|V_N T_{2t}^{(3)}|0\rangle &= \langle 0|V_N \mathcal{R}_2(V_N T_3^{(2)})|0\rangle = \langle 0|\underbrace{V_N \mathcal{R}_2}_{T_2^{(1)\dagger}} V_N \mathcal{R}_3(V_N T_2^{(1)})|0\rangle = \\ &= \langle 0|T_2^{(1)\dagger} V_N \mathcal{R}_3(V_N T_2^{(1)})|0\rangle \approx \text{(zamieniamy } T_2^{(1)} \text{ na } T_2 \text{ z CCSD)} \\ &\approx \langle 0|T_2^\dagger V_N \mathcal{R}_3(V_N T_2)|0\rangle \end{aligned}$$

Dla geometrii bliskich równowagowym typowy błąd energii korelacji CCSD na jedną parę elektronów wynosi 0,6–0,8 mhartree i wzrasta 4–6-krotnie, jeśli rozciągniemy wiązanie pojedyncze o 100%. Po uwzględnieniu wzbudzeń potrójnych dokładność wzrasta do 0,1 mhartree.

2 Wprowadzenie do metody EOM–CC

Dotychczas zajmowaliśmy się stanem podstawowym i pokazaliśmy, jak za pomocą Ansatzu CC można obliczyć dla tego stanu energię i funkcję falową. Przejdźmy teraz do metod dla elektronowych stanów wzbudzonych. Popularną metodą, bazującą na Ansatzu CC jest równanie ruchu CC (*equation-of-motion coupled cluster – EOM–CC*). W metodzie EOM–CC tworzymy funkcję falową dla n -tego stanu wzbudzonego przez podziałanie liniowym operatorem wzbudzeń na funkcję falową stanu podstawowego CC, czyli na

$\Psi^0 = e^T \Phi_0$ (zero przy Ψ oznacza stan podstawowy):

$$|\Psi^n\rangle = R^n e^T |0\rangle \quad (\text{W4-1})$$

$$R^n = R_0^n + R_1^n + R_2^n + \dots + R_N^n \quad (\text{W4-2})$$

$$R_k^n = \frac{1}{k!2} \sum_{\substack{i_1 i_2 \dots i_k \\ a_1 a_2 \dots a_k}} R_{a_1 a_2 \dots a_k}^{i_1 i_2 \dots i_k} X_{a_1}^\dagger X_{a_2}^\dagger \dots X_{a_k}^\dagger X_{i_k} \dots X_{i_2} X_{i_1} \quad (\text{W4-3})$$

Operatory R^n i T komutują, ponieważ oba są operatorami wzbudzeń.

Podstawimy teraz Ansatz EOM-CC (równanie (W4-1)) do równania Schrödingera dla n -tego stanu własnego i dokonamy kilku przekształceń:

$$H|\Psi^n\rangle = E^n |\Psi^n\rangle$$

$$H R^n e^T |0\rangle = E^n R^n e^T |0\rangle \quad (\text{tu wykorzystujemy przemienność } T \text{ i } R^n, [T, R^n] = 0)$$

$$H e^T R^n |0\rangle = E^n e^T R^n |0\rangle \quad (\text{mnożymy z lewej strony przez } e^{-T})$$

$$e^{-T} H e^T R^n |0\rangle = E^n R^n |0\rangle$$

$$e^{-T} (H_N + \langle 0|H|0\rangle) e^T R^n |0\rangle = E^n R^n |0\rangle$$

$$e^{-T} H_N e^T R^n |0\rangle = (E^n - \langle 0|H|0\rangle) R^n |0\rangle$$

Wektor R^n jest więc prawostronną funkcją własną przetransformowanego hamiltonianu $\bar{H} = e^{-T} H e^T$.

Oznaczmy przez $\omega^n = E^n - E^0$ energię wzbudzenia (*excitation energy*) do stanu n -tego. Można przeformułować metodę EOM-CC tak, by dawała bezpośrednio energię wzbudzeń:

$$\begin{aligned} \bar{H} R^n |0\rangle &= \underbrace{(E^0 + \omega^n)}_{E^n} R^n |0\rangle \\ \bar{H} R^n |0\rangle - E^0 R^n |0\rangle &= \omega^n R^n |0\rangle \\ \bar{H} R^n |0\rangle - R^n \underbrace{\bar{H}|0\rangle}_{E^0|0\rangle} &= \omega^n R^n |0\rangle \\ [\bar{H}, R^n]|0\rangle &= \omega^n R^n |0\rangle \end{aligned}$$

lub równoważnie (bo H różni się od H_N o stałą $\langle 0|H|0\rangle$, tzn. o energię Hartree-Focka):

$$[\bar{H}_N, R^n]|0\rangle = \omega^n R^n |0\rangle. \quad (\text{W4-4})$$

Jeśli nie obetniemy wzbudzeń w operatorze R^n , to otrzymamy dokładne rozwiązania FCI dla stanów wzbudzonych.

Zazwyczaj obcinamy rozwinięcie R^n na tym samym poziomie wzbudzeń, co dla operatora T . Np. w EOM-CCSD mamy $R^n = R_0^n + R_1^n + R_2^n$. EOM-CCSD jest dokładne dla układów dwuelektronowych. Dla układów wieloelektronowych metoda daje dobre przybliżenie dla energii wzbudzeń

w porównaniu z FCI dla stanów zdominowanych przez wzbudzenia pojedyncze (błąd 0,2–0,3 eV). Stany zdominowane przez wzbudzenia podwójne mogą być obciążone znacznie większym błędem (nawet 1eV). Aby opisywać te stany w sposób wiarygodny, należy użyć EOM–CCSDT.

Należy zwrócić uwagę, że – mimo iż R_k^n i T_k mają taką samą strukturę (tzn. oba generują k -krotne wzbudzenia) – wielkości amplitud R_a^i , R_{ab}^{ij} oraz T_a^i , T_{ab}^{ij} są diametralnie inne. Dla stanów wzbudzonych norma $\|R_1\| = \sqrt{\sum_{ia} (R_a^i)^2}$ jest bliska jedności (np. 0,95 dla stanów zdominowanych przez wzbudzenia pojedyncze, patrz przykład na stronie 40), natomiast operatory T_1 i T_2 mają za zadanie *lekko* modyfikować $|0\rangle$:

$$e^T|0\rangle = 1 \cdot |0\rangle + T_1|0\rangle + (T_2 + \frac{1}{2}T_1^2)|0\rangle + \dots,$$

więc amplitudy T_a^i , T_{ab}^{ij} są małe. *Notabene, norma $\|T_1\|$ jest wykorzystywana do diagnostyki CCSD, tzn. do określenia, czy metoda CCSD dla danego przypadku daje wiarygodne wyniki. Jeśli wielkość $\sqrt{\frac{1}{N}}\|T_1\|$, zwana T1 diagnostics, jest większa od 0,02, to uważa się, że wyniki CCSD mogą być obciążone większym błędem i konieczne może być zastosowanie wyższych wzbudzeń bądź metody wieloreferencyjnej. Zauważmy też, że dla operatora T wzbudzenia pojedyncze są mniej ważne od podwójnych, podczas gdy dla EOM–CCSD jest dokładnie na odwrót.*

3 Problem własny \bar{H}_N

Przeanalizujmy teraz EOM–CC jako problem własny \bar{H}_N . Przepiszmy równanie (W4-4) do postaci

$$\begin{aligned} \bar{H}_N R^n |0\rangle &= (E_{kor} + \omega^n) R^n |0\rangle \text{ gdzie } E_{kor} = E^0 - \langle 0|H|0\rangle \\ \bar{H}_N R^n |0\rangle &= \Delta E^n R^n |0\rangle \end{aligned}$$

W reprezentacji macierzowej \bar{H}_N mamy znane już równanie, gdzie tym razem podzieliliśmy przestrzeń $F(M, N)$ na $|0\rangle$ i resztę (oznaczoną przez „q”), blok $\bar{\mathbf{H}}_{q0} = 0$ dla zoptymalizowanych amplitud T oraz $\bar{\mathbf{H}}_{00} = E_{kor}$.

$$\begin{pmatrix} E_{kor} & \bar{\mathbf{H}}_{0q} \\ 0 & \bar{\mathbf{H}}_{qq} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{r}_0 \\ \mathbf{r}_q \end{pmatrix} = \Delta E^n \begin{pmatrix} \mathbf{r}_0 \\ \mathbf{r}_q \end{pmatrix}$$

Po przemnożeniu otrzymujemy

$$\begin{aligned} E_{kor} \mathbf{r}_0 &+ \bar{\mathbf{H}}_{0q} \mathbf{r}_q &= \Delta E^n \mathbf{r}_0 \\ 0 &+ \bar{\mathbf{H}}_{qq} \mathbf{r}_q &= \Delta E^n \mathbf{r}_q \end{aligned}$$

Z ostatniego równanie widać, że dzięki zerowaniu się bloku $\bar{\mathbf{H}}_{q0}$ odpręgamy (*decouple*) blok $\bar{\mathbf{H}}_{qq}$ i obliczamy energię stanu wzbudzonego przez rozwiązanie

problemu własnego dla tego wyłącznie bloku. Jest to nasz dodatkowy zysk z przetransformowania hamiltonianu. Warto zauważyć, że w takim razie do obliczania energii nie potrzebujemy wartości współczynnika R_0^n .

Na marginesie: istnieje metoda, zwana STEOM-CC, czyli przetransformowana przez podobieństwo metoda EOM-CC (similarity-transformed EOM-CC), w której ideę odprężania (decoupling) wykorzystuje się w jeszcze większym stopniu. Szuka się w niej mianowicie transformacji, która zastosowana do $\bar{\mathbf{H}}$ zerowałaby dodatkowo blok DS nowego, podwójnie przetransformowanego hamiltonianu $\bar{\bar{\mathbf{H}}}$:

$$\bar{\bar{\mathbf{H}}} = \begin{pmatrix} E_{kor} & \bar{\bar{\mathbf{H}}}_{0S} & \bar{\bar{\mathbf{H}}}_{0D} \\ 0 & \bar{\bar{\mathbf{H}}}_{SS} & \bar{\bar{\mathbf{H}}}_{SD} \\ 0 & 0 & \bar{\bar{\mathbf{H}}}_{DD} \end{pmatrix}$$

Wtedy można by obliczyć wzbudzenia pojedyncze przez prostą diagonalizację bloku $\bar{\bar{\mathbf{H}}}_{SS}$. Jak się należy domyślać, znalezienie takiej transformacji jest wysoce nietrywialne, choć możliwe (p. prace Nooijena).

Wróćmy do przybliżonego EOM-CC. Jak wiemy, macierz $\bar{\mathbf{H}}$ jest niesymetryczna, więc mamy różne prawo- i lewostronne wektory własne, odpowiadające tej samej energii własnej. Wektory lewo- i prawostronne są biortogonalne, a po odpowiednim znormalizowaniu biortonormalne: $\langle \mathcal{L}^{n\dagger} 0 | R^n | 0 \rangle = \delta^{nm}$. \mathcal{L}^n jest operatorem deeksytacji. Działając $\langle \mathcal{L}^{n\dagger} 0 |$ na równanie

$$\bar{H} R^n | 0 \rangle = E^n R^n | 0 \rangle$$

dostajemy (po uwzględnieniu $\langle \mathcal{L}^{n\dagger} 0 | R^n | 0 \rangle = 1$):

$$E^n = \langle \mathcal{L}^{n\dagger} 0 | \bar{H} R^n | 0 \rangle = \langle 0 | \mathcal{L}^n \bar{H} R^n | 0 \rangle = \underbrace{\langle 0 | \mathcal{L}^n e^{-T} H e^T R^n | 0 \rangle}_{\langle \bar{\Psi}^n |} \quad (W4-5)$$

Taka forma funkcjonału na energię jest wygodnym punktem wyjścia do obliczania własności pierwszego rzędu (m.in. momentów multipolowych). Np. zamieniając H na operator dipolowego pola elektrycznego otrzymujemy elektryczny moment dipolowy dla n -tego stanu wzbudzonego. Ogólnie dla dowolnego operatora jednocząstkowego U

$$U = \sum_{pq} U_p^q p^\dagger q$$

dostajemy

$$\langle 0 | \mathcal{L}^n e^{-T} U e^T R^n | 0 \rangle = \sum_{pq} U_p^q \underbrace{\langle 0 | \mathcal{L}^n e^{-T} p^\dagger q e^T R^n | 0 \rangle}_{\bar{D}_q^n} = \text{tr}(U \bar{D}^n) \quad (W4-6)$$

\bar{D}_q^n to element zredukowanej jednocząstkowej macierzy gęstości (reduced one-particle density matrix) dla n -tego stanu wzbudzonego:

$$\bar{D}_q^n = \langle 0 | \mathcal{L}^n e^{-T} p^\dagger q e^T R^n | 0 \rangle \quad (W4-6)$$

Mając macierz gęstości, możemy obliczyć dowolną własność, znajdując ślad iloczynu U i $\overset{n}{D}$. Analogicznie definiujemy elementy zredukowanej macierzy gęstości dwucząstkowej:

$$\overset{n}{\Gamma}_{rs}^{pq} = \langle 0 | \mathcal{L}^n e^{-T} p^\dagger q^\dagger s r e^T R^n | 0 \rangle$$

W tym formalizmie zawarty jest też stan podstawowy ($R^0 = 1$ i \mathcal{L}^0 , gdzie \mathcal{L}^0 jest lewostronnym rozwiązaniem CC dla stanu podstawowego).

Macierz $\overset{n}{D}$ (również dla stanu podstawowego) jest niesymetryczna. Nie powoduje to jednak problemów przy obliczaniu własności, bo operator U jest zazwyczaj symetryczny, więc tylko część symetryczna macierzy $\overset{n}{D}$ bierze udział w obliczaniu własności (zakładamy konwencję sumacyjną Einsteina):

$$\begin{aligned} U_p^q \overset{n}{D}_q^p &= U_p^q \left[\frac{1}{2} (\overset{n}{D}_q^p + \overset{n}{D}_p^q) + \frac{1}{2} (\overset{n}{D}_q^p - \overset{n}{D}_p^q) \right] = \\ &= U_p^q \frac{1}{2} (\overset{n}{D}_q^p + \overset{n}{D}_p^q) + \frac{1}{2} [U_p^q \overset{n}{D}_q^p - U_p^q \overset{n}{D}_p^q] = \\ &= U_p^q \frac{1}{2} (\overset{n}{D}_q^p + \overset{n}{D}_p^q) + \frac{1}{2} \left[\underbrace{U_p^q \overset{n}{D}_q^p}_{\text{zamiana wskaźników } p \text{ i } q} - \underbrace{U_p^q \overset{n}{D}_p^q}_{\text{symetryczność } U} \right] = \\ &= U_p^q \frac{1}{2} (\overset{n}{D}_q^p + \overset{n}{D}_p^q) \end{aligned}$$

Jeśli teraz damy we wzorze na gęstość wektory \mathcal{L} i R dla różnych stanów, to otrzymamy macierz gęstości przejścia (*transition density matrix*):

$$\overset{n \rightarrow k}{D}_q^p = \langle 0 | \mathcal{L}^n e^{-T} p^\dagger q e^T R^k | 0 \rangle. \quad (\text{W4-7})$$

Zauważmy jednak, że $\overset{n \rightarrow k}{D} \neq \overset{k \rightarrow n}{D}$, stąd lewo- i prawostronne momenty przejścia (*transition moments*) nie są sobie równe! Niesymetryczność macierzy gęstości wynika z ucięcia rozwinięcia na T , R i \mathcal{L} , jest więc tym mniejsza, im dokładniej przybliżane są te operatory. Różnica ta wynika z obecności operatorów T , jest więc ona co najmniej rzędu 1. w MBPT, stąd obie macierze przejścia dają podobne wyniki. Zazwyczaj interesuje nas wielkość, zwana siłą dipola (*dipole strength*), która jest zdefiniowana jako iloczyn momentów przejścia lewo- i prawostronnych:

$$D = \langle \tilde{\Psi}^0 | \mu | \Psi^n \rangle \langle \tilde{\Psi}^n | \mu | \Psi^0 \rangle$$

i której używamy do obliczenia siły oscylatora (*oscillator strength*):

$$f = \frac{2}{3} \omega_n D$$

D jest już dobrze zdefiniowane.

Przykład: *Pierwszy stan wzbudzony dla cząsteczki wody w bazie aug-cc-pVDZ, 1s zamrożone w obliczeniach skorelowanych. Poniżej podany jest fragment outputu dla EOM-CCSD, przy czym momenty przejścia są liczone między stanem podstawowym a stanem wzbudzonym:*

State	Exc. Energy (eV)	X	Y	Z
1.2	7.441			
Right transition moment		-0.54435000	0.00000000	0.00000000
Left transition moment		-0.57712519	0.00000000	0.00000000
Dipole strength		0.31415810		
Oscillator strength		0.05727253		
Dipole moment		0.00000000	0.00000000	-0.57522608

Diagnostyka T_1 dla CCSD wynosi

T1 diagnostic: 0.01230458

(stąd norma T_1 równa się 0,0348).

Natomiast kwadraty norm R_1 i R_2 dla tego stanu wzbudzonego wynoszą:

Weight(S)	Weight(D)
0.941E+00	0.590E-01

4 Problem skalowania z wymiarem układu

Jeśli rozpatrujemy układ, składający się z nieoddziałujących molekuł A i B, oraz jeśli molekula A przechodzi do stanu wzbudzonego, to od metody przybliżonej oczekujemy, że energia wzbudzenia, obliczona tą metodą dla całego układu A+B, będzie równa energii wzbudzenia, obliczonej dla samej cząsteczki A. Inymi słowy: energia wzbudzenia nie powinna zależeć od obecności cząsteczki w stanie podstawowym. Tą własność energii wzbudzeń nazywamy intensywnością rozmiarową (*size-intensivity*).

Spełnianie tej zasady przez metody typu EOM nie jest oczywiste, bo dla stanów wzbudzonych stosujemy operator liniowy, a nie Ansatz eksponencjalny, czyli traktujemy stany wzbudzone na poziomie metody oddziaływania konfiguracji, mówiąc z angielska: *CI-like*.

Rozpatrzmy 2 nieoddziałujące cząsteczki A i B. Tworzymy dla nich podprzestrzeń Focka $F(M, N)$, używając spinorbitali, zlokalizowanych na A lub na B. $F(M, N)$ możemy podzielić na trzy podprzestrzenie:

- podprzestrzeń A zawiera wyznaczniki utworzone wyłącznie ze spinorbitali zlokalizowanych na A.
- podprzestrzeń B zawiera wyznaczniki utworzone wyłącznie ze spinorbitali zlokalizowanych na B.
- podprzestrzeń AB zawiera wyznaczniki utworzone ze spinorbitali zlokalizowanych na obu cząsteczkach.

Dla nieoddziałujących cząsteczek mamy $H = H_A + H_B$ i $T = T_A + T_B$. Macierz \bar{H} wygląda następująco:

$$\begin{pmatrix} \bar{H}_{A,A} & \bar{H}_{A,B} & \bar{H}_{A,AB} \\ \bar{H}_{B,A} & \bar{H}_{B,B} & \bar{H}_{B,AB} \\ \bar{H}_{AB,A} & \bar{H}_{AB,B} & \bar{H}_{AB,AB} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{H}_{A,A} & 0 & \bar{H}_{A,AB} \\ 0 & \bar{H}_{B,B} & \bar{H}_{B,AB} \\ 0 & 0 & \bar{H}_{AB,AB} \end{pmatrix}$$

Dokładniejsza analiza zerowania się niektórych bloków $\bar{\mathbf{H}}$ jest podana w dodatku.

Z takiej struktury macierzy $\bar{\mathbf{H}}$ wynika, że energie własne $\bar{\mathbf{H}}_{A,A}$ (cząsteczki A) są również energiami własnymi dimeru, stąd energie wzbudzeń ograniczone do jednego fragmentu (tzw. wzbudzenia walencyjne) są intensywnie rozmiarowo.

Metody przybliżone mogą być intensywnie rozmiarowo dla pewnych typów wzbudzeń i nieintensywnie dla innych typów. Tak jest w przypadku EOM-CCSD i wzbudzeń z przeniesieniem ładunku (*charge-transfer*) – CT.

Wprowadźmy najpierw metody pokrewne do EOM-CCSD, służące do obliczeń energii jonizacji i powinowactwa elektronowego. W metodzie IP-EOM-CCSD (IP od *ionisation potential*) stan końcowy ma o jeden elektron mniej niż stan wyjściowy i używany operator R^I ma postać:

$$R^I = \sum_i R^i \underbrace{X_i}_{1h} + \frac{1}{2} \sum_{aij} R_a^{ij} \underbrace{X_a^\dagger X_j X_i}_{2h1p},$$

natomiast w metodzie EA-EOM-CCSD (EA od *electron attachment*), mamy o jeden elektron więcej:

$$R^A = \sum_a R_a \underbrace{X_a^\dagger}_{1p} + \frac{1}{2} \sum_{abi} R_{ab}^i \underbrace{X_a^\dagger X_b^\dagger X_i}_{2p1h}.$$

Pod spodem zostały zaznaczone uwzględniane typy wzbudzeń, np. $2h1p$ – 2 dziury (*holes*) i 1 cząstka=elektron (*particle*). Dla dużej odległości między A i B wzbudzenie typu CT odpowiada odłączeniu elektronu od cząsteczki A i przyłączeniu elektronu do cząsteczki B. Jeśli chcemy opisać jednocześnie jonizację i przyłączenie elektronu na tym samym poziomie, jak to robią odpowiednio IP- i EA-EOM-CCSD dla monomerów, to musimy mieć możliwość wzbudzania:

	$(1h)_A$	$(2h1p)_A$
$(1p)_B$	1h1p	2h2p
$(2p1h)_B$	2h2p	3h3p

W EOM-CCSD brakuje nam wzbudzeń potrójnych, stąd metoda ta nie jest intensywna rozmiarowo dla wzbudzeń CT. Z drugiej strony brakuje nam „tylko” wzbudzeń potrójnych, więc można mieć nadzieję, że metoda ta będzie jednak dawała w miarę sensowne energie.

Dotychczasowa dyskusja nt. zachowywania się EOM-CCSD przy powiększaniu układu dotyczyła tylko energii. Zajmijmy się teraz krótko innymi własnościami. Okazuje się, że zredukowane macierze gęstości z równania (W4-6) zawierają wkłady, które się skalują nieprawidłowo z rozmiarem układu, co stanowi potencjalny problem przy obliczaniu własności dla stanów wzbudzonych dużych cząsteczek. Niekonsystentne wkłady wynikają z obcięcia

operatorów T , R i \mathcal{L} i zanikają w granicy FCC. W przypadku własności dotyczących jednego stanu można uzyskać lepsze macierze gęstości z pełnego zróżniczkowania funkcjonału na energię, które – ze względu na to, że energie wzbudzeń są intensywne rozmiarowo – powinny też tę własność zachować. Pozostaje problem z momentami przejścia, dla których musimy stosować wzór (W4-7). Dla dużych cząsteczek należy więc stosować metodę EOM-CCSD z pewną dozą ostrożności.

5 Dodatek – analiza asymptotyczna bloków \bar{H}

Sprawdźmy, dlaczego blok $\langle AB|\bar{H}|A0_B\rangle$ jest asymptotycznie równy zero, a blok $\langle A0_B|\bar{H}|AB\rangle$ nie.

Rozpatrzmy dwie nieoddziałujące cząsteczki A i B. Oznaczmy przez $|0_B\rangle$ próżnię Fermiego dla cząsteczki B, a przez $\{\dots\}_A$ ograniczenie do spinorbitali na A. Można zapisać

$$\bar{H} = e^{-T_A} H_A e^{T_A} + e^{-T_B} H_B e^{T_B},$$

bo wszystkie człony mieszane znikają asymptotycznie ze względu na $[H_A, T_B] = 0$.

Rozpatrzmy człon $\langle AB|e^{-T_A} H_A e^{T_A}|A0_B\rangle$. Składa się on z następujących wielkości, pomnożonych przez całki odpychania elektronowego ($pr|qs$):

$$\langle AB| \underbrace{e^{-T_A} \{p^\dagger q^\dagger sr\}_A e^{T_A}}_{\text{tylko wzbudzenia w ramach A}} |A0_B\rangle$$

Wyznacznik AB zawiera co najmniej jeden spinorbital z B, co znaczy że operator kreacji/anihilacji z B nie ma się z czym skontaktować i człon ten jest równy zero.

$$\begin{aligned} \langle AB|e^{-T_B} H_B e^{T_B}|A0_B\rangle &= 0 \text{ bo zachodzi:} \\ \langle B|e^{-T_B} H_B e^{T_B}|0_B\rangle &= 0 \text{ (równanie CC dla B)} \end{aligned}$$

Stąd cały blok $\bar{H}_{AB,A} = 0$.
Przejdźmy teraz do $\langle A0_B|\bar{H}|AB\rangle$.

$$\langle A0_B|\bar{H}|AB\rangle = \langle A0_B| \underbrace{e^{-T_B} H_B e^{T_B}}_{\text{tylko w ramach B}} |AB\rangle$$

W tym przypadku człon $e^{-T_B} H_B e^{T_B}$ można wykorzystać do deekscytacji części B wyznacznika AB. Pozostała część AB skontaktuje się z $\langle A|$. W rezultacie $\langle A0_B|\bar{H}|AB\rangle \neq 0$.

Literatura:

1. J. Paldus, X. Li, *A critical assessment of coupled cluster method in quantum chemistry*, Adv. Chem. Phys., **110**, 1 (1999);
2. R.J. Bartlett, *Coupled-cluster theory: an overview of recent developments*, w *Modern Electronic Structure Theory*, wyd. D. R. Yarkony, Signapore, 1995.
3. J. F. Stanton and R. J. Bartlett, *The equation of motion coupled-cluster method. A systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transition probabilities, and excited state properties*, J. Chem. Phys., **98**, 7029 (1993).
4. M. Nooijen and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., *Similarity transformed equation-of-motion coupled-cluster theory: Details, examples, and comparisons*, **107**, 6812 (1997).
5. J. F. Stanton *Separability properties of reduced and effective density matrices in the equation-of-motion coupled cluster method*, J. Chem. Phys., **101**, 8928 (1994).

WYKŁAD 5

6 Twierdzenie Hellmanna-Feynmana

Zgodnie z jednym z postulatów mechaniki kwantowej obliczamy wartość średnią zmiennej dynamicznej w stanie opisywanym przez funkcję falową Ψ za pomocą wzoru:

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi d\tau = \langle \Psi | \hat{A} \Psi \rangle$$

gdzie \hat{A} to operator odpowiadający tej zmiennej. *Uwaga: od tej pory nie piszemy daszka $\hat{\cdot}$.*

Rozważmy sytuację, w której do hamiltonianu H (Ψ i E są odpowiednio jego funkcją i energią własną) dodajemy zaburzenie αA (α jest skalarnym parametrem charakteryzującym wielkość zaburzenia). Możemy napisać

$$\begin{aligned} H(\alpha) &= H + \alpha A \\ H(\alpha)\Psi(\alpha) &= E(\alpha)\Psi(\alpha) \\ \langle \Psi(\alpha) | \Psi(\alpha) \rangle &= 1 \text{ (warunek normalizacji funkcji falowej)} \end{aligned}$$

Obliczmy pochodną po α dla następującego $\langle \Psi(\alpha) | H(\alpha) \Psi(\alpha) \rangle = E(\alpha)$.

$$\begin{aligned} \frac{dE(\alpha)}{d\alpha} &= \frac{d}{d\alpha} \langle \Psi(\alpha) | H(\alpha) \Psi(\alpha) \rangle = \\ &= \left\langle \frac{d\Psi(\alpha)}{d\alpha} | H(\alpha) \Psi(\alpha) \right\rangle + \langle \Psi(\alpha) | \frac{dH(\alpha)}{d\alpha} \Psi(\alpha) \rangle + \langle \Psi(\alpha) | H(\alpha) \frac{d\Psi(\alpha)}{d\alpha} \rangle = \\ &= \left\langle \frac{d\Psi(\alpha)}{d\alpha} | \underbrace{H(\alpha) \Psi(\alpha)}_{E(\alpha)\Psi(\alpha)} \right\rangle + \langle \Psi(\alpha) | A \Psi(\alpha) \rangle + \underbrace{\langle H(\alpha) \Psi(\alpha) |}_{E(\alpha)\Psi(\alpha)} \frac{d\Psi(\alpha)}{d\alpha} \rangle = \end{aligned}$$

(wykorzystaliśmy hermitowskość hamiltonianu w ostatnim składniku sumy)

$$= \langle \Psi(\alpha) | A \Psi(\alpha) \rangle + E(\alpha) \left(\left\langle \frac{d\Psi(\alpha)}{d\alpha} | \Psi(\alpha) \right\rangle + \left\langle \Psi(\alpha) | \frac{d\Psi(\alpha)}{d\alpha} \right\rangle \right) =$$

(oraz fakt, że $E(\alpha) = E(\alpha)^*$, wynikający z hermitowskości H)

$$= \langle \Psi(\alpha) | A \Psi(\alpha) \rangle + E(\alpha) \frac{d}{d\alpha} \langle \Psi(\alpha) | \Psi(\alpha) \rangle =$$

$$= \langle \Psi(\alpha) | A \Psi(\alpha) \rangle + E(\alpha) \underbrace{\frac{d}{d\alpha} 1}_{=0} =$$

$$= \langle \Psi(\alpha) | A \Psi(\alpha) \rangle$$

Zależność

$$\left. \frac{dE}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} = \left\langle \Psi(0) \left| \frac{dH(\alpha)}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} \Psi(0) \right\rangle = \langle \Psi(0) | A \Psi(0) \rangle$$

stanowi treść twierdzenia Hellmanna-Feynmana. Wartość średnia operatora A jest więc pochodną energii po parametrze α .

Dla metod przybliżonych sytuacja się nieco komplikuje. Przybliżoną energię otrzymujemy przez optymalizację zbioru parametrów $\mathbf{c} = (c_1, c_2, \dots, c_m)$, którymi mogą być np. amplitudy w teorii sprzężonych klasterów. Przybliżona energia jest więc funkcją α i \mathbf{c} , $E = E(\alpha, \mathbf{c})$, a optymalne parametry \mathbf{c}^{opt} znajdujemy przez rozwiązanie pewnego układu równań $\mathbf{g}(\alpha, \mathbf{c}^{\text{opt}}) = 0$, charakterystycznego dla danej metody przybliżonej. Parametry \mathbf{c} zależą pośrednio od α , więc pochodna E po α wyraża się wzorem:

$$\left. \frac{dE(\alpha, \mathbf{c})}{d\alpha} \right|_{\mathbf{c}=\mathbf{c}^{\text{opt}}} = \left. \frac{\partial E}{\partial \alpha} \right|_{\mathbf{c}=\mathbf{c}^{\text{opt}}} + \left. \frac{\partial E}{\partial \mathbf{c}} \right|_{\mathbf{c}=\mathbf{c}^{\text{opt}}} \circ \left. \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \alpha} \right|_{\mathbf{c}=\mathbf{c}^{\text{opt}}},$$

gdzie drugi człon oznacza symbolicznie

$$\sum_{i=1}^m \frac{\partial E}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial \alpha}.$$

W ogólnym przypadku nie znamy pochodnych $\frac{\partial c_i}{\partial \alpha}$, ponieważ zależność \mathbf{c} od α jest uwikłana (czyli ukryta w układzie równań $\mathbf{g}(\alpha, \mathbf{c}^{\text{opt}}) = 0$). Jednak jeśli parametry \mathbf{c}^{opt} są wyznaczone wariacyjnie, to dla $\mathbf{c} = \mathbf{c}^{\text{opt}}$ otrzymujemy

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial E}{\partial \mathbf{c}} \right|_{\mathbf{c}=\mathbf{c}^{\text{opt}}} &= \mathbf{0} \text{ oraz} \\ \left. \frac{dE(\alpha, \mathbf{c})}{d\alpha} \right|_{\mathbf{c}=\mathbf{c}^{\text{opt}}} &= \left. \frac{\partial E}{\partial \alpha} \right|_{\mathbf{c}=\mathbf{c}^{\text{opt}}} = \\ &= \left. \frac{\partial \langle \Psi(\mathbf{c}) | (H + \alpha A) \Psi(\mathbf{c}) \rangle}{\partial \alpha} \right|_{\mathbf{c}=\mathbf{c}^{\text{opt}}} = \\ &= \Psi(\mathbf{c}^{\text{opt}} | A \Psi(\mathbf{c}^{\text{opt}}) \rangle \end{aligned}$$

Twierdzenie Hellmanna-Feynmana jest spełnione nadal dla metod wariacyjnych. Dla metod niewariacyjnych mamy wybór (lub – jak kto woli – dylemat), jak obliczać własności pierwszego rzędu: czy jako pochodną energii, czy jako wartość średnią z przybliżoną funkcją falową. Zajmiemy się najpierw pierwszą możliwością. Od strony technicznej możemy wykorzystać w celu obliczenia pierwszej pochodnej energii dwie metody: metodę wektora Z Handy’ego-Schaefera (*Z-vector method*) i metodę mnożników Lagrange’a (*Lagrange multipliers*). Sprawdzimy na przykładzie CC, że obie metody prowadzą do tego samego wzoru na własności pierwszego rzędu.

6.1 Metoda Handy’ego-Schaefera

Startujemy z wzorów na energię i amplitudy CC:

$$\begin{aligned} E_{\text{kor}}(\alpha) &= \langle 0 | e^{-T(\alpha)} H_N(\alpha) e^{T(\alpha)} | 0 \rangle \\ 0 &= \langle \mu | e^{-T(\alpha)} H_N(\alpha) e^{T(\alpha)} | 0 \rangle \end{aligned}$$

gdzie μ oznacza dowolny wzbudzony wyznacznik. W poniższych rozważaniach zaniedbujemy relaksację orbitali pod wpływem zaburzenia (czyli zakładamy, że $\frac{d\phi_p}{d\alpha} = 0$).

$$\begin{aligned}
\frac{dE_{\text{kor}}(\alpha)}{d\alpha} &= \langle 0 | \frac{de^{-T(\alpha)}}{d\alpha} H_N(\alpha) e^{T(\alpha)} | 0 \rangle + \\
&+ \langle 0 | e^{-T(\alpha)} \frac{dH_N(\alpha)}{d\alpha} e^{T(\alpha)} | 0 \rangle + \langle 0 | e^{-T(\alpha)} H_N(\alpha) \frac{de^{T(\alpha)}}{d\alpha} | 0 \rangle = \\
&= -\langle 0 | e^{-T(\alpha)} \frac{T(\alpha)}{d\alpha} H_N(\alpha) e^{T(\alpha)} | 0 \rangle + \langle 0 | e^{-T(\alpha)} A e^{T(\alpha)} | 0 \rangle + \\
&+ \langle 0 | e^{-T(\alpha)} H_N(\alpha) e^{T(\alpha)} \frac{dT(\alpha)}{d\alpha} | 0 \rangle = \\
&= \langle 0 | e^{-T(\alpha)} A e^{T(\alpha)} | 0 \rangle + \langle 0 | e^{-T(\alpha)} [H_N(\alpha), \frac{dT(\alpha)}{d\alpha}] e^{T(\alpha)} | 0 \rangle
\end{aligned}$$

gdzie wykorzystaliśmy

$$\frac{de^{-T(\alpha)}}{d\alpha} = -e^{-T(\alpha)} \frac{dT(\alpha)}{d\alpha} \text{ (pochodna funkcji złożonej)}$$

$$\frac{dT_1(\alpha)}{d\alpha} = \frac{d}{d\alpha} \sum_{ia} t(\alpha)_a^i a^\dagger_i = \sum_{ia} \frac{dt(\alpha)_a^i}{d\alpha} a^\dagger_i$$

$$[\frac{dT(\alpha)}{d\alpha}, T(\alpha)] = 0 \text{ bo } \frac{dT(\alpha)}{d\alpha} \text{ jest też operatorem wzbudzeń}$$

(odtąd będziemy zaznaczać operatory zamiany spinorbitali przez τ , np. $a^\dagger_i = \tau_{ai}$)

Dla $\alpha = 0$ oznaczamy

$$\begin{aligned}
\left. \frac{dT(\alpha)}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} &= T^{(1)} \\
T(0) &= T^{(0)} = T.
\end{aligned}$$

Pochodną energii możemy zapisać jako

$$\left. \frac{dE_{\text{kor}}(\alpha)}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} = \langle 0 | e^{-T} A e^T | 0 \rangle + \langle 0 | e^{-T} [H_N, T^{(1)}] e^T | 0 \rangle$$

$T^{(1)}$ znajdujemy różniczkując równania na amplitudy po α :

$$0 = \langle \mu | e^{-T} A e^T | 0 \rangle + \langle \mu | e^{-T} [H_N, T^{(1)}] e^T | 0 \rangle$$

Używając notacji $\bar{X} = e^{-T} X e^T$ (dla dowolnego operatora X) można zapisać te dwa równania jako

$$\left. \frac{dE_{\text{kor}}(\alpha)}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} = \langle 0 | \bar{A} | 0 \rangle + \langle 0 | [\bar{H}_N, T^{(1)}] | 0 \rangle \quad (\text{W5-1})$$

$$0 = \langle \mu | \bar{A} | 0 \rangle + \langle \mu | [\bar{H}_N, T^{(1)}] | 0 \rangle \quad (\text{W5-2})$$

Właściwie należałoby pisać $T_A^{(1)}$, bo amplitudy pierwszego rzędu są zależne od konkretnego zaburzenia. Na razie wydaje się, że aby znaleźć własność pierwszego rzędu, trzeba znać $T^{(1)}$, inne dla każdego operatora A . Warto dodać, że koszt obliczenia jednego operatora $T^{(1)}$ jest tego samego rzędu, co obliczenie operatora T , więc koszt obliczenia wartości średniej dla k operatorów według wzoru (W5-1) kosztuje $(k + 1)$ razy więcej, niż obliczenie tylko energii korelacji (czyli samego operatora T). Okazuje się jednak, że znajomość $T^{(1)}$ nie jest konieczna. Zauważmy najpierw, że $T^{(1)}$ jest liniową funkcją A . Przepiszmy w formie macierzowej człon z $T^{(1)}$. Założymy od razu, że rozpatrujemy jakąś przybliżoną metodę CC, np. CCSD, więc przestrzeń $F(M, N)$ dzielimy na $|0\rangle$, \mathbf{p} (wzbudzenia pojedyncze i podwójne) oraz \mathbf{w} (wyższe wzbudzenia).

$$\begin{aligned} \langle \mu | (\bar{H}_N T^{(1)})_C | 0 \rangle &= \langle \mu | (\bar{H}_N \underbrace{1}_{|0\rangle\langle 0| + |\mathbf{p}\rangle\langle \mathbf{p}| + |\mathbf{w}\rangle\langle \mathbf{w}|} T^{(1)})_C | 0 \rangle = \text{(rozwiniecie jedyнки)} \\ &= \langle \mu | \bar{H}_N | 0 \rangle \langle 0 | T^{(1)} | 0 \rangle + \langle \mu | (\bar{H}_N | \mathbf{p} \rangle)_C \langle \mathbf{p} | T^{(1)} | 0 \rangle + \langle \mu | (\bar{H}_N | \mathbf{w} \rangle)_C \langle \mathbf{w} | T^{(1)} | 0 \rangle = \\ &= \langle \mu | (\bar{H}_N | \mathbf{p} \rangle)_C \langle \mathbf{p} | T^{(1)} | 0 \rangle \end{aligned}$$

Wykorzystaliśmy tu fakt, że $T^{(1)}$ jest operatorem wzbudzeń (stąd $\langle 0 | T^{(1)} | 0 \rangle = 0$) oraz że poziom wzbudzenia $T^{(1)}$ jest taki sam jak T , czyli np. dla CCSD $T^{(1)} = T_1^{(1)} + T_2^{(1)}$ (stąd $\langle \mathbf{w} | T^{(1)} | 0 \rangle = 0$). Podobnie:

$$\langle 0 | (\bar{H}_N T^{(1)})_C | 0 \rangle = \langle 0 | (\bar{H}_N | \mathbf{p} \rangle)_C \langle \mathbf{p} | T^{(1)} | 0 \rangle$$

Równanie na amplitudy $T^{(1)}$ w formie macierzowej jest podane poniżej:

$$\langle \mathbf{p} | (\bar{H}_N \mathbf{p})_C \rangle \langle \mathbf{p} | T^{(1)} | 0 \rangle = -\langle \mathbf{p} | \bar{A} | 0 \rangle$$

Można napisać rozwiązanie tego równania jako

$$\langle \mathbf{p} | T^{(1)} | 0 \rangle = -\langle \mathbf{p} | (\bar{H}_N \mathbf{p})_C \rangle^{-1} \langle \mathbf{p} | \bar{A} | 0 \rangle$$

W rzeczywistości równania takiego typu rozwiązujemy iteracyjnie, a nie przez odwracanie macierzy $\langle \mathbf{p} | (\bar{H}_N \mathbf{p})_C \rangle$.

Podstawimy to rozwiązanie do drugiego członu na pochodną energii (p. równanie (W5-1)):

$$\begin{aligned} &\underbrace{-\langle 0 | (\bar{H}_N \mathbf{p})_C \rangle \langle \mathbf{p} | (\bar{H}_N \mathbf{p})_C \rangle^{-1} \langle \mathbf{p} | \bar{A} | 0 \rangle}_{= \langle 0 | \Lambda \mathbf{p} \rangle} = \\ &= \langle 0 | \Lambda \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \bar{A} | 0 \rangle \end{aligned}$$

Definiujemy w ten sposób operator deekscytacji Λ (poziom deekscytacji Λ jest równy poziomowi wzbudzenia dla T). Operator Λ obliczamy z wyrażenia:

$$\begin{aligned} -\langle 0 | (\bar{H}_N \mathbf{p})_C \rangle \langle \mathbf{p} | (\bar{H}_N \mathbf{p})_C \rangle^{-1} &= \langle 0 | \Lambda \mathbf{p} \rangle \\ -\langle 0 | (\bar{H}_N \mathbf{p})_C \rangle &= \langle 0 | \Lambda \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | (\bar{H}_N \mathbf{p})_C \rangle \end{aligned}$$

Wracając do notacji operatorowej otrzymamy następujący wzór dla Λ :

$$\langle 0 | \Lambda [\bar{H}_N, \tau_I] | 0 \rangle = - \langle 0 | [\bar{H}_N, \tau_I] | 0 \rangle$$

Stąd pochodną energii po α dla $\alpha = 0$ obliczymy z wzoru

$$\left. \frac{dE}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} = \langle (1 + \Lambda^\dagger) 0 | \bar{A} | 0 \rangle \quad (\text{W5-3})$$

Bardzo ważny jest fakt, że Λ – w przeciwieństwie do $T^{(1)}$ – nie zależy od zaburzenia. Wystarczy wobec tego raz znaleźć Λ , żeby móc obliczyć $\left. \frac{dE}{d\alpha} \right|_{\alpha=0}$ dla wszystkich zaburzeń.

6.2 Metoda mnożników Lagrange’a

Najpierw rozpatrzmy problem ogólnie dla dowolnej metody niewariacyjnej. Zamiast $E(\alpha, \mathbf{c})$ bierzemy funkcję $L(\alpha, \mathbf{c}, \boldsymbol{\lambda}) = E(\alpha, \mathbf{c}) + \boldsymbol{\lambda} \circ \mathbf{g}(\alpha, \mathbf{c})$, gdzie \mathbf{g} oznacza m funkcji $g_i(\alpha, c_1, c_2, \dots, c_m)$, takich, że optymalne \mathbf{c} wyznaczamy z przyrównania g_i do zera, a $\boldsymbol{\lambda} = (\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m)$:^{F-1}

$$g_i(\alpha, c_1^{\text{opt}}, c_2^{\text{opt}}, \dots, c_m^{\text{opt}}) = 0,$$

$$\boldsymbol{\lambda} \circ \mathbf{g}(\alpha, \mathbf{c}) = \sum_{i=1}^m \lambda_i g_i(\alpha, c_1, c_2, \dots, c_m).$$

Zauważmy, że $L = E$ jeśli

1. używamy zoptymalizowanych \mathbf{c} , bo $\mathbf{g}(\alpha, \mathbf{c}^{\text{opt}}) = 0$, czyli $L(\alpha, \mathbf{c}^{\text{opt}}, \boldsymbol{\lambda}) = E(\alpha, \mathbf{c}^{\text{opt}})$.
2. jeśli $\boldsymbol{\lambda} = 0$, czyli $L(\alpha, \mathbf{c}, 0) = E(\alpha, \mathbf{c})$.

Dla innych kombinacji \mathbf{c} i $\boldsymbol{\lambda}$ te funkcje są zazwyczaj różne. Żądamy, by L było stacjonarne ze względu na \mathbf{c} i $\boldsymbol{\lambda}$ (traktujemy je jak zmienne niezależne):

$$0 = \frac{\partial L}{\partial \boldsymbol{\lambda}} = \mathbf{g} \quad (\text{W5-4})$$

$$0 = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{c}} = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{c}} + \boldsymbol{\lambda} \circ \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial \mathbf{c}} \quad (\text{W5-5})$$

Pierwsze równanie odtwarza nam warunki na optymalne parametry \mathbf{c} , a drugie daje warunki na mnożniki Lagrange’a. Zauważmy, że punkty stacjonarne dla L są nie ekstremami, lecz punktami siodłowymi. Dla optymalnych współczynników \mathbf{c} i $\boldsymbol{\lambda}$ (znalezionych z układu równań (W5-4) i (W5-5))

^{F-1} Joseph-Louis Lagrange, *Théorie des Fonctions Analytiques* (1797, p. 198): *Il suffira d'ajouter à la fonction proposée les fonctions qui doivent être nulles, multipliés chacune par une quantité indéterminée ...*

mamy:

$$\begin{aligned}
\frac{dE}{d\alpha}\Big|_{\mathbf{c}=\mathbf{c}^{\text{opt}}} &= \frac{dL}{d\alpha}\Big|_{\substack{\mathbf{c}=\mathbf{c}^{\text{opt}} \\ \boldsymbol{\lambda}=\boldsymbol{\lambda}^{\text{opt}}}} = \\
&= \frac{\partial L}{\partial \alpha}\Big|_{\substack{\mathbf{c}=\mathbf{c}^{\text{opt}} \\ \boldsymbol{\lambda}=\boldsymbol{\lambda}^{\text{opt}}}} + \underbrace{\frac{\partial L}{\partial \mathbf{c}}\Big|_{\substack{\mathbf{c}=\mathbf{c}^{\text{opt}} \\ \boldsymbol{\lambda}=\boldsymbol{\lambda}^{\text{opt}}}}}_{=0} \circ \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \alpha}\Big|_{\substack{\mathbf{c}=\mathbf{c}^{\text{opt}} \\ \boldsymbol{\lambda}=\boldsymbol{\lambda}^{\text{opt}}}} + \underbrace{\frac{\partial L}{\partial \boldsymbol{\lambda}}\Big|_{\substack{\mathbf{c}=\mathbf{c}^{\text{opt}} \\ \boldsymbol{\lambda}=\boldsymbol{\lambda}^{\text{opt}}}}}_{=0} \circ \frac{\partial \boldsymbol{\lambda}}{\partial \alpha}\Big|_{\substack{\mathbf{c}=\mathbf{c}^{\text{opt}} \\ \boldsymbol{\lambda}=\boldsymbol{\lambda}^{\text{opt}}}} = \\
&= \frac{\partial L}{\partial \alpha}\Big|_{\substack{\mathbf{c}=\mathbf{c}^{\text{opt}} \\ \boldsymbol{\lambda}=\boldsymbol{\lambda}^{\text{opt}}}} = \frac{\partial E}{\partial \alpha}\Big|_{\mathbf{c}=\mathbf{c}^{\text{opt}}} + \boldsymbol{\lambda}^{\text{opt}} \circ \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial \alpha}\Big|_{\mathbf{c}=\mathbf{c}^{\text{opt}}}
\end{aligned}$$

6.3 Lagrangian w teorii sprzężonych klastrów

Skonstruujmy lagrangian dla konkretnego przypadku teorii sprzężonych klastrów. Zaniebamy przy tym relaksację orbitali, tzn. zmiany orbitali pod wpływem zaburzenia. Wiadomo, że energie korelacji i amplitudy CC obliczamy ze wzorów:

$$E_{\text{kor}}(\alpha, \mathbf{t}) = \langle 0|e^{-T(\alpha)} H_N(\alpha) e^{T(\alpha)}|0\rangle \quad (\text{W5-6})$$

$$g(\alpha, \mathbf{t}) = \langle \mu|e^{-T(\alpha)} H_N(\alpha) e^{T(\alpha)}|0\rangle = 0 \quad (\text{W5-7})$$

gdzie μ dla np. CCSD oznacza dowolne wzbudzenie pojedyncze lub podwójne. Odpowiednim lagrangianem będzie więc:

$$\begin{aligned}
L(\alpha, \mathbf{t}, \boldsymbol{\lambda}) &= \langle 0|H|0\rangle + (\text{dodajemy } E_0 = \langle 0|H|0\rangle) \\
&+ \langle 0|e^{-T(\alpha)} H_N(\alpha) e^{T(\alpha)}|0\rangle + \sum_{\mu} \lambda_{\mu}(\alpha) \langle \mu|e^{-T(\alpha)} H_N(\alpha) e^{T(\alpha)}|0\rangle = \\
&\langle 0|e^{-T(\alpha)} H(\alpha) e^{T(\alpha)}|0\rangle + \langle 0|\Lambda(\alpha) e^{-T(\alpha)} H_N(\alpha) e^{T(\alpha)}|0\rangle
\end{aligned}$$

Z różniczkowania po $\lambda_{\mu}(\alpha)$ otrzymujemy z powrotem wyrażenia na amplitudy, równanie (W5-7). Z różniczkowania po $t_{\mu}(\alpha)$ dostajemy:

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{\partial L}{\partial t_{\mu}(\alpha)} = \\
&\langle 0|e^{-T(\alpha)} [H_N(\alpha), \frac{\partial T(\alpha)}{\partial t_{\mu}(\alpha)}] e^{T(\alpha)}|0\rangle + \langle \Lambda^{\dagger} 0|e^{-T(\alpha)} [H_N(\alpha), \frac{\partial T(\alpha)}{\partial t_{\mu}(\alpha)}] e^{T(\alpha)}|0\rangle
\end{aligned}$$

Ponieważ

$$\begin{aligned}
\frac{\partial T(\alpha)}{\partial t_{\mu}(\alpha)} &= \frac{\partial}{\partial t_{\mu}(\alpha)} \sum_{\nu} t_{\nu}(\alpha) \tau_{\nu} = \\
&= \sum_{\nu} \frac{\partial t_{\nu}(\alpha)}{\partial t_{\mu}(\alpha)} \tau_{\nu} = \sum_{\nu} \delta_{\nu\mu} \tau_{\nu} = \tau_{\mu},
\end{aligned}$$

możemy zapisać w granicy $\alpha = 0$:

$$\begin{aligned}
0 &= \langle 0|e^{-T} [H_N, \tau_{\mu}] e^T|0\rangle + \langle \Lambda^{\dagger} 0|e^{-T} [H_N, \tau_{\mu}] e^T|0\rangle \quad (\text{równanie na } \boldsymbol{\lambda}) \\
\frac{dE}{d\alpha}\Big|_{\alpha=0} &= \frac{\partial L}{\partial \alpha}\Big|_{\alpha=0} = \langle (1 + \Lambda^{\dagger}) 0|e^{-T} A e^T|0\rangle
\end{aligned}$$

Otrzymałiśmy te same równania końcowe, co w rozdziale 6.1.

Koszt obliczenia operatora Λ jest mniej więcej równy kosztowi obliczenia T , więc obliczenie własności pierwszego rzędu tą metodą jest dwa razy droższe, niż obliczenie samej energii korelacji. W powyższym wzorze na własności pierwszego rzędu spotykamy się ze szczególnym przypadkiem reguły $2n + 1$, która mówi, że mając amplitudy do n -tego rzędu rachunku zaburzeń (naszym zaburzeniem jest oczywiście operator A) możemy obliczyć poprawki do energii do rzędu $2n + 1$, oraz reguły $2n + 2$, która mówi, że mając mnożniki Lagrange'a do n -tego rzędu, możemy obliczyć poprawki do energii do rzędu $2n + 2$.

Napiszmy jeszcze całkowity lagrangian CC z uwzględnieniem relaksacji orbitali:

$$L(\alpha, \mathbf{t}, \boldsymbol{\lambda}) = \langle 0 | (1 + \Lambda) e^{-T} H e^T | 0 \rangle + \sum_{ai} Z_a^i f_i^a + \sum_{pq} I_{pq} (S_{pq} - \delta_{pq})$$

gdzie dodatkowe człony (z mnożnikami Lagrange'a Z_a^i oraz I_{pq}) wynikają z relaksacji orbitalnej: pierwszy z tych członów zapewnia spełnienie warunku Brillouina, a drugi – ortonormalność nowych orbitali. Zazwyczaj wkład relaksacji orbitalnej jest mały, np.^{F-2}

Acetaldehyd, baza POL Sadleja

SCF	1.268
CCSD, unrelax	1.084
CCSD, relax	1.062

Woda, baza=aug-cc-pVTZ

SCF	0.7842
CCSD, unrelax	0.7322
CCSD, relax	0.7371

Wynika to stąd, że zmiany w wyznaczniku odniesienia zostały już częściowo uwzględnione dzięki obecności e^{T_1} (twierdzenie Thoulessa).

Zaletą metody lagrangianu jest to, że technikę tę można łatwo rozszerzyć na własności wyższych rzędów, oraz że obliczone analitycznie własności można sprawdzić przez różniczkowanie numeryczne metodą pola skończonego (*finite field*).

^{F-2}Bazy POL i aug-cc-pVTZ to popularne bazy orbitalne w obliczeniowej chemii kwantowej. Pierwsza została opracowana przez A. Sadleja, a druga jest jedną z wielu baz Dunninga.

Aby przeprowadzić różniczkowanie numeryczne w celu znalezienia konkretnej własności 1. rzędu, należy

1. obliczyć niezaburzone orbitale Hartree-Focka;
2. dodać do hamiltonianu pole $+\alpha A$ i obliczyć HF, a następnie energię CC, $E(+\alpha)$;
3. dodać do hamiltonianu pole $-\alpha A$ i obliczyć HF, a następnie energię CC $E(-\alpha)$;
4. obliczyć żadaną własność z wzoru $(E(\alpha) - E(-\alpha))/(2\alpha)$.

Punkt 1. nie jest konieczny, jeśli obliczamy własność z uwzględnieniem relaksacji orbitali. Jeśli w punktach 2. i 3. użyjemy niezrelaksowanych orbitali z punktu 1., to otrzymamy wartość dla własności niezrelaksowanej, wzór (W5-3). Można zwiększyć dokładność obliczeń, stosując tzw. wzór 4-punktowy (wymagający czterech wartości energii): $(8(E(\alpha) - E(-\alpha)) - (E(2\alpha) - E(-2\alpha)))/(12\alpha)$ lub 6-punktowy: $(45(E(\alpha) - E(-\alpha)) - 9(E(2\alpha) - E(-2\alpha)) + (E(3\alpha) - E(-3\alpha)))/(60\alpha)$

Literatura:

1. J. Gauss, *Molecular properties*, w *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, wyd. J. Grotendorst, J. von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series 1, <http://www.fz-juelich.de/nic-series>.
2. T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, wyd. John Wiley, 2000; rozdział 13.5 1 pt. *The coupled-cluster variational Lagrangian*.
3. J. Paldus, X. Li, *A critical assessment of coupled cluster method in quantum chemistry*, Adv. Chem. Phys., **110**, 1 (1999), w szczególności strony 89-98.
4. J. F. Stanton, notatki z Mariapfarr Workshop, 2006, <http://www.kfunigraz.ac.at/tchwww/sax/mariapfarr/>

WYKŁAD 5 - dokończenie

Przejdźmy teraz do metody znajdowania wartości 1. rzędu z wartości oczekiwanej (*expectation value method*)^{F-3}. W metodzie tej obliczamy wartość średnią operatora A z unormowaną funkcją falową CC wprost z odpowiedniego postulatu mechaniki kwantowej. Przed zastosowaniem postulatu zwróćmy najpierw uwagę, że oryginalna funkcja falowa CC nie jest znormalizowana do jedności. Zamiast tego nakładamy na nią warunek normalizacji pośredniej, czyli $\langle \Phi_0 | \Psi \rangle = 1$, tzn. $\langle 0 | e^T 0 \rangle = 1$. Do znajdowania wartości średniej operatora potrzebujemy funkcji falowej znormalizowanej do jedności. Znajdźmy wobec tego współczynnik, potrzebny do unormowania Ψ :

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle e^T 0 | e^T 0 \rangle = \langle 0 | (e^T)^\dagger e^T 0 \rangle = \langle 0 | e^{T^\dagger} e^T 0 \rangle$$

stad

$$|\Psi_{\text{unorm}}^{\text{CC}}\rangle = \frac{1}{\langle 0 | e^{T^\dagger} e^T 0 \rangle^{1/2}} e^T |0\rangle$$

Wzór na wartość średnią dla operatora A :

$$\langle A \rangle = \langle \Psi_{\text{unorm}}^{\text{CC}} | A \Psi_{\text{unorm}}^{\text{CC}} \rangle = \frac{\langle e^T 0 | A e^T 0 \rangle}{\langle 0 | e^{T^\dagger} e^T 0 \rangle} \quad (\text{W5-8})$$

Głównym problemem jest występowanie operatora deekscytacji T^\dagger . Z tego powodu nie mamy tutaj urywania się rozwinięcia po paru pierwszych członach, jak to by było w przypadku zamiany T^\dagger na „zwyczajowe” $-T$. Rozwinięcie jest co prawda skończone, ale urywa się w bardzo wysokim rzędzie zależnym od liczby elektronów N w układzie. Trudno jest też podać postać przybliżoną, która gwarantowałaby wycięcie wszystkich członów (*disconnected*).

Sposób na ominięcie tego problemu wymyślili B. Jeziorski i R. Moszyński, wprowadzając nowy operator wzbudzeń S , zdefiniowany przez równanie:

$$e^S |0\rangle = \frac{e^{T^\dagger} e^T |0\rangle}{\langle 0 | e^{T^\dagger} e^T 0 \rangle}$$

Używając operatora S przepisujemy wzór na $\langle A \rangle$ w następujący sposób:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{\langle e^T 0 | A e^T 0 \rangle}{\langle 0 | e^{T^\dagger} e^T 0 \rangle} = \frac{\langle e^T 0 | e^T e^{-T} A e^T 0 \rangle}{\langle 0 | e^{T^\dagger} e^T 0 \rangle} = \frac{\langle e^{T^\dagger} e^T 0 | e^{-T} A e^T 0 \rangle}{\langle 0 | e^{T^\dagger} e^T 0 \rangle} = \\ &= \left\langle \frac{e^{T^\dagger} e^T 0}{\langle 0 | e^{T^\dagger} e^T 0 \rangle} \middle| e^{-T} A e^T 0 \right\rangle = \langle e^S 0 | e^{-T} A e^T 0 \rangle = \\ &= \langle 0 | e^{S^\dagger} e^{-T} A e^T 0 \rangle = \langle 0 | e^{S^\dagger} e^{-T} A e^T e^{-S^\dagger} 0 \rangle \end{aligned}$$

^{F-3}Uwaga! W literaturze bardzo często używa się nazwy *expectation value* do wartości 1. rzędu metody sprzężonych klasterów znalezionych ze wzoru $\langle 0 | (1 + \Lambda) e^{-T} X e^T |0\rangle$, czyli do wielkości, otrzymanej z różniczkowania energii po parametrze zaburzenia **bez** relaksacji orbitali. W pewnym sensie jest to wartość oczekiwana operatora X z lewo- i prawostronnym wektorem własnym przetransformowanego hamiltonianu $\bar{H} = e^{-T} H e^T$.

gdzie ostatnia równość wynika z tego, że S^\dagger jest operatorem deeksytacji, więc w działaniu na $|0\rangle$ daje 0, stąd możemy zapisać $|0\rangle = e^{-S^\dagger}|0\rangle$. Końcowa postać wyrażenia na $\langle A \rangle$:

$$\langle A \rangle = \langle 0|e^{S^\dagger}e^{-T}Ae^Te^{-S^\dagger}|0\rangle \quad (\text{W5-9})$$

pozwała zapisać je w postaci rozwinięcia komutatorowego, a to oznacza – jak wiemy – ekstensywność (rozszerzalność) rozmiarową (*size-extensivity*) danej wielkości (pod warunkiem, że operatory T i S^\dagger są *connected* (a są, dla operatora S zostało to udowodnione przez BJ i RM). Dotychczas wspominaliśmy jedynie o słabszym warunku konsystencji rozmiarowej (*size-consistency*). W odróżnieniu od konsystencji rozmiarowej warunek ekstensywności rozmiarowej odnosi się również do oddziałujących podukładów.

Rozwinięcie komutatorowe (W5-9) jest skończone, choć dość długie. Ważne jest, że liczba członów w tym rozwinięciu zależy od miejsca obciążenia operatora T , np. $T = T_1 + T_2$ dla CCSD, a nie od liczby elektronów w układzie (np. gdybyśmy rozwijali oryginalne wyrażenie (W5-8), to otrzymalibyśmy m.in. nieznikający człon $\langle 0|(T_1^\dagger)^NAT_1^N|0\rangle$). Dla CCSD i dla 1-cząstkowego operatora A rozwinięcie (W5-9) urywa się po 13 członach.

Literatura:

1. B. Jeziorski and R. Moszynski, *Explicitly Connected Expansion for the Average Value of an Observable in the Coupled-Cluster Theory*, Int. J. Quantum Chem., **48**, 161 (1993).

Wykład 6

1 Funkcje odpowiedzi

Rozpatrzmy układ, opisywany hamiltonianem $H(t)$. Zakładamy, że hamiltonian ten można podzielić na niezależną od czasu część niezaburzoną, oznaczaną po prostu H , oraz zaburzenie $V(t)$ zależne od czasu:

$$H(t) = H + V(t).$$

Zaburzony hamiltonian $H(t)$ jest nadal hermitowski, skąd wynika, że zaburzenie $V(t)$ musi być hermitowskie: $V(t)^\dagger = V(t)$. Zakładamy, że zaburzenie $V(t)$ można przedstawić w postaci sumy zaburzeń okresowych, każde z częstością ω_k ^{F-1}:

$$V(t) = \sum_{k=-N}^N \cos(\omega_k t) V_{\omega_k}.$$

Ze względów obliczeniowych wygodnie jest zastosować znany (np. z teorii obwodów *RLC*) trick, polegający na zamianie rzeczywistego zaburzenia sinusoidalnego na zespolone zaburzenie typu:

$$V(t) = \sum_{k=-N}^N e^{-i\omega_k t} V_{\omega_k}.$$

^{F-1}Rozpatrzmy szczególnie przypadek, kiedy zaburzenie jest okresowe. Wtedy można je rozłożyć na sumę prostych drgań harmonicznym z częstościami kołowymi, będącymi wielokrotnościami pewnej częstości podstawowej $\omega = \frac{2\pi}{T}$ (jest to tzw. analiza harmoniczna złożonego drgania okresowego):

$$V(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} V_k e^{-ik\omega t}$$
$$V_k = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} V(t) e^{ik\omega t} dt$$

Jeśli teraz oznaczymy $\omega_k = k\omega$ oraz $V_k = V_{\omega_k}$, to możemy przepisać:

$$V(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} V_{\omega_k} e^{-i\omega_k t}$$

W prostych przypadkach suma ta może się składać z kilku członów (zależy to od postaci funkcji $V(t)$). My zakładamy w dalszych rozważaniach, że możemy ten szereg urwać po N członach. Uwaga: nigdzie *explicite* nie wykorzystujemy zależności $\omega_k = k\omega$. W najogólniejszym przypadku możemy pozwolić, aby ω_k było zespolone. Wtedy część urojona ω_k będzie odpowiadała za tłumienie (np. jeśli $\omega_k = -ib$, to $e^{-i(-ib)t} = e^{-bt}$).

Każde monochromatyczne (o stałym ω_k) zaburzenie V_{ω_k} może się następnie składać z sumy kilku zaburzeń „elementarnych” Y (Y jest operatorem hermitowskim), występujących z intensywnościami, charakteryzowanymi przez parametr siły zaburzenia (*strength parameter*) $\epsilon_Y(\omega_k)$:

$$V_{\omega_k} = \sum_Y \epsilon_Y(\omega_k) Y,$$

$$V(t) = \sum_{k=-N}^N e^{-i\omega_k t} \sum_Y \epsilon_Y(\omega_k) Y.$$

Takim zaburzeniem Y może być np. operator \hat{x} pomnożony przez natężenie pola elektrycznego. Załóżmy od tej pory, że częstości są rzeczywiste. Z hermitowskości zaburzenia $V(t)$ wynikają następujące związki między częstościami i parametrami siły (pamiętamy, że $Y^\dagger = Y$):

$$-\omega_{-k} = \omega_k$$

$$V_{\omega_k}^* = V_{\omega_{-k}}$$

$$\epsilon_Y^*(\omega_k) = \epsilon_Y(\omega_{-k}).$$

Zauważmy też, że jeśli operator $V(t)$ zawiera człon $\epsilon_X(\omega) X e^{-i\omega t}$, to zachodzi:

$$\frac{\partial H(t)}{\partial \epsilon_X(\omega)} = X e^{-i\omega t}.$$

Rozpatrzmy wartość średnią operatora X , $\langle X \rangle(t)$, obliczoną z funkcją falową, będącą rozwiązaniem równania Schrödingera zależnego od czasu. Można tę wielkość rozwinąć w rzędy względem operatora zaburzenia $V(t)$:

$$\begin{aligned} \langle X \rangle(t) &= \langle X \rangle + \sum_k e^{-i\omega_k t} \sum_Y \epsilon_Y(\omega_k) \langle \langle X; Y \rangle \rangle_{\omega_k} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{k,l} e^{-i(\omega_k + \omega_l)t} \sum_{Y,Z} \epsilon_Y(\omega_k) \epsilon_Z(\omega_l) \langle \langle X; Y, Z \rangle \rangle_{\omega_k, \omega_l} + \dots \end{aligned}$$

(W6-1)

Nieznane współczynniki $\langle \langle X; Y \rangle \rangle_{\omega_k}$, $\langle \langle X; Y, Z \rangle \rangle_{\omega_k, \omega_l}$, itp., nazywamy funkcjami odpowiedzi liniowej, kwadratowej, itp. na zaburzenie (*linear, quadratic response functions*). Zajmiemy się na razie funkcją odpowiedzi liniowej. Najbardziej znanym przykładem $\langle \langle X; Y \rangle \rangle_{\omega_k}$ jest polaryzowalność dipolowa:

$$\alpha_{ij}(\omega) = -\langle \langle \boldsymbol{\mu}_i; \boldsymbol{\mu}_j \rangle \rangle_{\omega},$$

gdzie $\boldsymbol{\mu}_i$, $i = x, y, z$ to składowe operatora momentu dipolowego. Wartość średnia operatora hermitowskiego jest hermitowska:

$$[\langle X \rangle(t)]^* = \langle X \rangle(t),$$

skąd wynika zależność:

$$\langle\langle X; Y \rangle\rangle_{\omega_k} = \langle\langle X; Y \rangle\rangle_{-\omega_k}^*.$$

Uwaga! Odtąd zakładamy rzeczywiste ω .

Zdefiniujemy operację uśrednienia po najmniejszym wspólnym okresie T :

$$\{f\}_T = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(t) dt$$

Dla funkcji $e^{-i\omega t}$ dostajemy prostą zależność:

$$\omega = \frac{2\pi}{T}, \quad \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} e^{-i\omega t} dt = \begin{cases} 0 & \text{dla } \omega \neq 0 \\ 1 & \text{dla } \omega = 0 \end{cases} \quad (\text{W6-2})$$

2 Twierdzenie Hellmanna-Feynmana

Sformułujemy tu bez dowodu twierdzenie Hellmanna-Feynmana, uogólnione dla formalizmu zależnego od czasu. Podobnie jak w przypadku niezależnym od czasu, obowiązuje ono w niżej podanej formie dla dokładnej funkcji falowej oraz dla funkcji falowych, otrzymanych metodami wariacyjnymi. Musimy najpierw zdefiniować $Q(t)$ – kwazienergię (*quasienergy*) zależną od czasu:

$$Q(t) = \langle \tilde{\Psi} | H(t) - i \frac{\partial}{\partial t} | \tilde{\Psi} \rangle,$$

gdzie $\tilde{\Psi}(t)$ to tzw. funkcja falowa z wyodrębnioną fazą (*phase-isolated wave function*), która przechodzi w funkcję własną hamiltonianu H (niezależną od czasu) po wyłączeniu zaburzenia. Funkcja falowa $\tilde{\Psi}$ jest w następujący sposób związana z funkcją falową, będącą rozwiązaniem równania Schrödingera zależnego od czasu, $H(t)\Psi(t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t)$:

$$\Psi(t) = e^{-iF(t)} \tilde{\Psi}(t),$$

gdzie $F(t)$ przechodzi w energię razy czas (Et) po wyłączeniu zaburzenia. Dla uśrednionej po okresie T kwazienergii obowiązuje następująca zależność:

$$\frac{d\{Q\}_T}{d\epsilon_X(\omega)} = \{\langle X \rangle(t) e^{-i\omega t}\}_T \quad (\text{twierdzenie Hellmanna-Feynmana})$$

Podstawiając rozwinięcie $\langle X \rangle(t)$ (równanie (W6-1)) oraz używając równania (W6-2), otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
\frac{d\{Q\}_T}{d\epsilon_X(\omega)} &= \langle X \rangle \{e^{-i\omega t}\}_T + \sum_k \{e^{-i(\omega_k + \omega)t}\}_T \sum_Y \epsilon_Y(\omega_k) \langle \langle X; Y \rangle \rangle_{\omega_k} + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{k,l} \{e^{-i(\omega_k + \omega_l + \omega)t}\}_T \sum_{Y,Z} \epsilon_Y(\omega_k) \epsilon_Z(\omega_l) \langle \langle X; Y, Z \rangle \rangle_{\omega_k, \omega_l} + \dots = \\
&= \langle X \rangle \delta_{\omega,0} + \sum_k \delta_{\omega_k, -\omega} \sum_Y \epsilon_Y(\omega_k) \langle \langle X; Y \rangle \rangle_{\omega_k} + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{k,l} \delta_{\omega_k + \omega_l, -\omega} \sum_{Y,Z} \epsilon_Y(\omega_k) \epsilon_Z(\omega_l) \langle \langle X; Y, Z \rangle \rangle_{\omega_k, \omega_l} + \dots,
\end{aligned}$$

gdzie

$$\delta_{\omega_1, \omega_2} = \begin{cases} 1 & \text{dla } \omega_1 = \omega_2 \\ 0 & \text{dla } \omega_1 \neq \omega_2 \end{cases}$$

Rozwijając funkcję $\frac{d\{Q\}_T}{d\epsilon_X(\omega)}$ w szereg Maclaurina możemy zidentyfikować kolejne współczynniki rozwinięcia jako:

$$\begin{aligned}
\left. \frac{d\{Q\}_T}{d\epsilon_X(\omega)} \right|_{\epsilon=0} &= \langle X \rangle, \\
\left. \frac{d^2\{Q\}_T}{d\epsilon_X(\omega) d\epsilon_Y(\omega_k)} \right|_{\epsilon=0} &= \langle \langle X; Y \rangle \rangle_{\omega_k}, \text{ gdzie } \omega_k + \omega = 0, \\
\left. \frac{d^3\{Q\}_T}{d\epsilon_X(\omega) d\epsilon_Y(\omega_k) d\epsilon_Z(\omega_l)} \right|_{\epsilon=0} &= \langle \langle X; Y, Z \rangle \rangle_{\omega_k, \omega_l}, \text{ gdzie } \omega_k + \omega_l + \omega = 0,
\end{aligned}$$

gdzie $\epsilon = 0$ oznacza symbolicznie zerowanie wszystkich obecnych parametrów siły zaburzenia.^{F-2, F-3} Funkcja odpowiedzi liniowej jest więc drugą pochodną po parametrach siły zaburzenia z uśrednionej po czasie kwazienergii, wziętej dla parametrów siły równych zero.

Dla metod niewariacyjnych konieczne są pewne modyfikacje, analogiczne do przypadku niezależnego od czasu. Zamiast kwazienergii musimy zastosować lagrangian (w wyrażeniu poniżej litera e symbolizuje równania, które muszą spełniać amplitudy zależne od czasu):

$$L = Q + \lambda \circ e.$$

^{F-2}Uwaga: w artykułach źródłowych najczęściej „zapomina się” o $\left|_{\epsilon=0}$

^{F-3}Zwróćmy uwagę na kolejność indeksowanych omeg w definicji funkcji odpowiedzi: najbardziej prawa częstość (ω_l) odpowiada najbardziej w prawo wysuniętemu operatorowi (czyli Z) itd. „Brakująca” częstość dla pierwszego operatora (X) odtwarzamy z warunku na zerowanie się sumy wszystkich częstości.

Można teraz zapisać

$$\begin{aligned}\frac{d\{L\}_T}{d\epsilon_X(0)}\Big|_{\epsilon=0} &= \langle X \rangle, \\ \frac{d^2\{L\}_T}{d\epsilon_X(\omega)d\epsilon_Y(\omega_k)}\Big|_{\epsilon=0} &= \langle\langle X; Y \rangle\rangle_{\omega_k}, \text{ gdzie } \omega_k + \omega = 0, \\ \frac{d^3\{L\}_T}{d\epsilon_X(\omega)d\epsilon_Y(\omega_k)d\epsilon_Z(\omega_l)}\Big|_{\epsilon=0} &= \langle\langle X; Y, Z \rangle\rangle_{\omega_k, \omega_l}, \text{ gdzie } \omega_k + \omega_l + \omega = 0.\end{aligned}$$

Uwaga! Żądamy, żeby $\delta Re\{L\}_T = 0$, stąd wzory, otrzymane w tym rozdziale, na $\langle X \rangle$, $\langle\langle X; Y \rangle\rangle_{\omega_k}$ itd. należy przekształcić:

$$f(\omega_1, \omega_2) \rightarrow \frac{1}{2}(f(\omega_1, \omega_2) + f(-\omega_1, -\omega_2)^*)$$

3 Lagrangian zależny od czasu

Łatwo sprawdzić, że zachodzi prosty związek:

$$\begin{aligned}e^{-T(t)}\frac{\partial}{\partial t}e^{T(t)} &= e^{-T(t)}e^{T(t)}\dot{T}(t) = \dot{T}(t) \\ \text{gdzie } \dot{T}(t) &= \frac{\partial}{\partial t}T(t).\end{aligned}$$

Zapiszmy lagrangian dla metod typu CCS,CCSD,CCSDT:

$$\begin{aligned}L(\epsilon, t, T(t), \Lambda(t)) &= \langle 0|e^{-T(t)}H(t)e^{T(t)}|0\rangle + \\ &+ \sum_{\mu} \lambda_{\mu}(t)\langle \mu|e^{-T(t)}(H(t) - i\frac{\partial}{\partial t})e^{T(t)}|0\rangle = \\ &= \langle 0|e^{-T(t)}H(t)e^{T(t)}|0\rangle + \sum_{\mu} \lambda_{\mu}(t)\langle \mu|(e^{-T(t)}H(t)e^{T(t)} - i\dot{T}(t))|0\rangle = \\ &= \langle 0|e^{-T(t)}H(t)e^{T(t)}|0\rangle + \sum_{\mu} \lambda_{\mu}(t)(g_{\mu}(\epsilon, t, T(t)) - i\dot{t}_{\mu}(t)), \\ \text{gdzie } g_{\mu}(\epsilon, t, T(t)) &= \langle \mu|e^{-T(t)}H(t)e^{T(t)}|0\rangle\end{aligned}$$

Dla metod takich jak CC2 wygodna jest w szczególności ostatnia forma zapisu lagrangianu. W metodzie CC2 i CC3 zakładamy, że wzbudzenia pojedyncze są zerowego rzędu względem zaburzenia, co jest słuszne dla wyznacznika odniesienia różnego od wyznacznika Hartree-Focka. Dzięki temu funkcje falowe są bardziej „niezależne” od zaburzeń orbitali: część tych zaburzeń jest opisywana przez operator e^{T_1} (twierdzenie Thoulessa). Zdefiniujmy najpierw operator z daszkiem:

$$\hat{O} = e^{-T_1(t)}Oe^{T_1(t)}.$$

Wtedy lagrangian dla CC2 można zapisać następująco (U jest potencjałem fluktuacyjnym, F – operatorem Focka, μ_1 oznacza wzbudzenia pojedyncze, a μ_2 wzbudzenia podwójne):

$$L(\epsilon, t, T(t), \Lambda(t)) = \langle 0 | e^{-T(t)} H(t) e^{T(t)} | 0 \rangle + \sum_{\mu} \lambda_{\mu}(t) (g_{\mu}(\epsilon, t, T(t)) - i \dot{t}_{\mu}(t)),$$

$$g_{\mu_1}(\epsilon, t, T(t)) = \langle \mu_1 | e^{-T(t)} H(t) e^{T(t)} | 0 \rangle,$$

$$g_{\mu_2}(\epsilon, t, T(t)) = \langle \mu_2 | F + \hat{U} + \hat{V}(t) + [F + \hat{V}(t), T_2(t)] | 0 \rangle.$$

Widać, że w przypadku CC2 w g_{μ_2} pozostawiono jedynie najprostszy człon z T_2 . Okazuje się, że dzięki temu metoda CC2 jest obliczeniowo o rząd wielkości tańsza od CCSD. Jeśli przez \mathcal{N} oznaczyć rozmiar układu, to czas na obliczenie energii CC2 (CCSD) skaluje się jak \mathcal{N}^5 (\mathcal{N}^6).

4 Wyprowadzenia ...

Rozwijamy wszystkie wielkości na rzędy zaburzenia $V(t)$:

$$L(t) = L^{(0)} + L^{(1)}(t) + L^{(2)}(t) + \dots,$$

$$\{L\}_T = L^{(0)} + \{L^{(1)}\}_T + \{L^{(2)}\}_T + \{L^{(3)}\}_T + \dots,$$

$$T(t) = T^{(0)} + T^{(1)}(t) + T^{(2)}(t) + \dots,$$

$$\Lambda(t) = \Lambda^{(0)} + \Lambda^{(1)}(t) + \Lambda^{(2)}(t) + \dots,$$

gdzie

$$T^{(1)}(t) = \sum_k e^{-i\omega_k t} T^{(1)}(\omega_k),$$

$$T^{(1)}(\omega_k) = \sum_X \epsilon_X(\omega_k) T^X(\omega_k), \quad \text{gdzie } T^X(\omega_k) = \left. \frac{\partial T(t)}{\partial \epsilon_X(\omega_k)} \right|_{\epsilon=0},$$

$$T^{(2)}(t) = \sum_{k,l} e^{-i(\omega_k + \omega_l)t} T^{(2)}(\omega_k, \omega_l),$$

$$T^{(2)}(\omega_k, \omega_l) = \frac{1}{2} \sum_{X,Y} \epsilon_X(\omega_k) \epsilon_Y(\omega_l) T^{XY}(\omega_k, \omega_l), \quad \text{gdzie } T^{XY}(\omega_k, \omega_l) = \left. \frac{\partial^2 T(t)}{\partial \epsilon_X(\omega_k) \partial \epsilon_Y(\omega_l)} \right|_{\epsilon=0},$$

plus analogiczne wzory na Λ .

Operator T pierwszego rzędu zależny od częstości zapisujemy używając operatorów wzbudzeń τ_{μ} oraz amplitud pierwszego rzędu $t_{\mu}^X(\omega_k)$:

$$T^X(\omega_k) = \sum_{\mu} t_{\mu}^X(\omega_k) \tau_{\mu}.$$

Analogicznie możemy zapisać operator Λ pierwszego rzędu zależny od częstości:

$$\Lambda^X(\omega_k) = \sum_{\mu} \lambda_{\mu}^X(\omega_k) \tau_{\mu}^{\dagger}.$$

Lagrangian 0. rzędu dla CC zapisujemy następująco ($T^{(0)}$ nie zależy od czasu, więc $\frac{\partial}{\partial t}e^{T^{(0)}} = 0$):

$$L^{(0)} = \langle 0|e^{-T^{(0)}}He^{T^{(0)}}|0\rangle + \sum_{\mu} \lambda_{\mu}^{(0)} \langle \mu|e^{-T^{(0)}}He^{T^{(0)}}|0\rangle.$$

Jest to ten sam lagrangian, który otrzymaliśmy na W5. Pamiętajmy, że z warunków stacjonarności $L^{(0)}$ ze względu na zmienne $\lambda_{\mu}^{(0)}$ oraz $t_{\mu}^{(0)}$ dostajemy równania na amplitudy i mnożniki zerowego rzędu w $V(t)$.

4.1 Lagrangian 1. rzędu

Lagrangian 1. rzędu wyraża się wzorem:

$$\begin{aligned} L^{(1)}(t) = & \langle 0|e^{-T^{(0)}}\left(V(t) + [H, T^{(1)}(t)]\right)e^{T^{(0)}}|0\rangle + \sum_{\mu} \lambda_{\mu}^{(1)}(t) \langle \mu|e^{-T^{(0)}}He^{T^{(0)}}|0\rangle + \\ & + \sum_{\mu} \lambda_{\mu}^{(0)} \langle \mu|e^{-T^{(0)}}\left(V(t) + [H, T^{(1)}(t)]\right)e^{T^{(0)}}|0\rangle - i \sum_{\mu} \lambda_{\mu}^{(0)} \langle \mu|\dot{T}^{(1)}(t)|0\rangle. \end{aligned}$$

Zauważmy, że:

$$\dot{T}^{(1)}(t) = \frac{d}{dt} \sum_k e^{-i\omega_k t} T^{(1)}(\omega_k) = -i \sum_k \omega_k e^{-i\omega_k t} T^{(1)}(\omega_k),$$

stąd po uśrednieniu po czasie ostatniego członu powyższego równania otrzymujemy 0 (p. też równanie (W6-2)). Jeśli oznaczymy przez V_0 stacjonarną (dla zerowej częstości) część zaburzenia, a przez $T_0^{(1)}$ ($\Lambda_0^{(1)}$) stacjonarną część operatora $T^{(1)}$ ($\Lambda^{(1)}$),

$$\begin{aligned} V_{\omega_0} = V_0 &= \sum_X \epsilon_X(0)X, \\ T_{\omega_0}^{(1)} = T_0^{(1)} &= \sum_X \epsilon_X(0)T^X(0), \\ T^X(0) &= \sum_{\mu} t_{\mu}^X(0)\tau_{\mu}, \\ \Lambda_{\omega_0}^{(1)} = \Lambda_0^{(1)} &= \sum_X \epsilon_X(0)\Lambda^X(0), \\ \Lambda^X(0) &= \sum_{\mu} \lambda_{\mu}^X(0)\tau_{\mu}^{\dagger}, \end{aligned}$$

to uśredniony po czasie lagrangian 1. rzędu możemy zapisać:

$$\begin{aligned} \{L^{(1)}\}_T &= \langle 0|e^{-T^{(0)}} V_0 e^{T^{(0)}} |0\rangle + \sum_{\mu} \lambda_{\mu}^{(1)}(0) \langle \mu|e^{-T^{(0)}} H e^{T^{(0)}} |0\rangle + \\ &+ \sum_{\mu} \lambda_{\mu}^{(0)} \langle \mu|e^{-T^{(0)}} V_0 e^{T^{(0)}} |0\rangle + \\ &+ \langle 0|e^{-T^{(0)}} [H, T_0^{(1)}] e^{T^{(0)}} |0\rangle + \sum_{\mu} \lambda_{\mu}^{(0)} \langle \mu|e^{-T^{(0)}} [H, T_0^{(1)}] e^{T^{(0)}} |0\rangle. \end{aligned}$$

Jego pochodna po parametrze $\epsilon_X(0)$, obliczona dla $\epsilon_X(0) = 0$, wynosi^{F-4}:

$$\begin{aligned} L^X(0) &= \left. \frac{d\{L^{(1)}\}_T}{d\epsilon_X(0)} \right|_{\epsilon=0} = \left. \frac{\partial\{L^{(1)}\}_T}{\partial\epsilon_X(0)} \right|_{\epsilon=0} + \sum_{\mu} \left(\left. \frac{\partial\{L^{(1)}\}_T}{\partial\lambda_{\mu}^{(1)}(0)} \frac{\partial\lambda_{\mu}^{(1)}(0)}{\partial\epsilon_X(0)} \right|_{\epsilon=0} + \left. \frac{\partial\{L^{(1)}\}_T}{\partial t_{\mu}^{(1)}(0)} \frac{\partial t_{\mu}^{(1)}(0)}{\partial\epsilon_X(0)} \right|_{\epsilon=0} \right) + \\ &+ \sum_{\mu} \left(\left. \frac{\partial\{L^{(1)}\}_T}{\partial\lambda_{\mu}^{(0)}} \frac{\partial\lambda_{\mu}^{(0)}}{\partial\epsilon_X(0)} \right|_{\epsilon=0} + \left. \frac{\partial\{L^{(1)}\}_T}{\partial t_{\mu}^{(0)}} \frac{\partial t_{\mu}^{(0)}}{\partial\epsilon_X(0)} \right|_{\epsilon=0} \right) = \\ &= \frac{\partial\{L^{(1)}\}_T}{\partial\epsilon_X(0)} + \sum_{\mu} \left(\frac{\partial\{L^{(1)}\}_T}{\partial\lambda_{\mu}^{(1)}(0)} \lambda_{\mu}^X(0) + \frac{\partial\{L^{(1)}\}_T}{\partial t_{\mu}^{(1)}(0)} t_{\mu}^X(0) \right), \end{aligned}$$

bo $\frac{\partial\lambda_{\mu}^{(0)}}{\partial\epsilon_X(0)} = 0$ i $\frac{\partial t_{\mu}^{(0)}}{\partial\epsilon_X(0)} = 0$ (niezaburzone mnożniki i amplitudy nie zależą od zaburzenia). Ze stacjonarności $\{L^{(1)}\}_T$ wynika, że pochodne $L^X(0)$ po $t_{\mu}^X(0)$ oraz po $\lambda_{\mu}^X(0)$ muszą być równe zeru:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial L^X(0)}{\partial\lambda_{\mu}^X(0)} = \frac{\partial\{L^{(1)}\}_T}{\partial\lambda_{\mu}^{(1)}(0)} \\ &\Rightarrow \text{stąd dostajemy równanie na } T^{(0)}, \text{ czyli:} \\ &\langle \mu|e^{-T^{(0)}} H e^{T^{(0)}} |0\rangle = 0 \\ 0 &= \frac{\partial L^X(0)}{\partial t_{\mu}^X(0)} = \frac{\partial\{L^{(1)}\}_T}{\partial t_{\mu}^{(1)}(0)} \\ &\Rightarrow \text{stąd dostajemy równanie na } \Lambda^{(0)}, \text{ czyli:} \\ &\langle 0|e^{-T^{(0)}} [H, \tau_{\mu}] e^{T^{(0)}} |0\rangle + \sum_{\nu} \lambda_{\nu}^{(0)} \langle \nu|e^{-T^{(0)}} [H, \tau_{\mu}] e^{T^{(0)}} |0\rangle = 0 \end{aligned}$$

Otrzymaliśmy więc równanie na mnożniki Lagrange'a zerowego rzędu (identyczne z tym, które wyprowadziliśmy na W5). Wyżej wymienione warunki stacjonarności pozwalają na uproszczenie wyrażenia na $L^X(0)$:

$$L^X(0) = \frac{\partial\{L^{(1)}\}_T}{\partial\epsilon_X(0)}.$$

^{F-4}Używamy tu reguły łańcuchowej (*chain rule*) do znajdowania pochodnej.

Końcowa wersja pochodnej uśrednionego po czasie lagrangianu 1. rzędu po parametrze siły zaburzenia ma więc postać:

$$\langle X \rangle = \frac{d\{L^{(1)}\}_T}{d\epsilon_X(0)} = \langle 0|e^{-T^{(0)}} X e^{T^{(0)}}|0 \rangle + \sum_{\mu} \lambda_{\mu}^{(0)} \langle \mu|e^{-T^{(0)}} X e^{T^{(0)}}|0 \rangle = \langle 0|(1 + \Lambda)\bar{X}|0 \rangle$$

Dostaliśmy więc ten sam wzór, co na W5.

4.2 Lagrangian 2. rzędu

Lagrangian 2. rzędu zależny od czasu wyraża się wzorem:

$$\begin{aligned} L^{(2)}(t) &= \langle 0|e^{-T^{(0)}} ([V(t), T^{(1)}(t)] + [H, T^{(2)}(t)] + \frac{1}{2}[[H, T^{(1)}(t)], T^{(1)}(t)])e^{T^{(0)}}|0 \rangle + \\ &+ \sum_{\mu} \lambda_{\mu}^{(2)}(t) \langle \mu|e^{-T^{(0)}} H e^{T^{(0)}}|0 \rangle + \\ &+ \sum_{\mu} \lambda_{\mu}^{(1)}(t) \left\{ \langle \mu|e^{-T^{(0)}} (V(t) + [H, T^{(1)}(t)])e^{T^{(0)}}|0 \rangle - i \langle \mu|\dot{T}^{(1)}(t)|0 \rangle \right\} + \\ &+ \sum_{\mu} \lambda_{\mu}^{(0)} \left\{ \langle \mu|e^{-T^{(0)}} ([V(t), T^{(1)}(t)] + [H, T^{(2)}(t)] + \frac{1}{2}[[H, T^{(1)}(t)], T^{(1)}(t)])e^{T^{(0)}}|0 \rangle - \right. \\ &\left. - i \langle \mu|\dot{T}^{(2)}(t)|0 \rangle \right\}. \end{aligned}$$

Zauważmy, że:

$$\dot{T}^{(2)}(t) = \frac{d}{dt} \sum_{kl} e^{-i(\omega_k + \omega_l)t} T^{(2)}(\omega_k, \omega_l) = -i \sum_{kl} (\omega_k + \omega_l) e^{-i(\omega_k + \omega_l)t} T^{(2)}(\omega_k, \omega_l).$$

Uśredniony po czasie człon $e^{-i(\omega_k + \omega_l)t}$ nie znika tylko w przypadku $\omega_k + \omega_l = 0$. Ponieważ w równaniu powyżej mnożymy przez $(\omega_k + \omega_l)$, uśrednienie po czasie ostatniego członu w równaniu na $L^{(2)}(t)$ powyżej daje zero (p. też równanie (W6-2)).

Po uśrednieniu po czasie otrzymujemy więc następujące wyrażenie (pamiętamy, że $\omega_k + \omega_l = 0$):

$$\begin{aligned} \{L^{(2)}\}_T &= \sum_k \left\{ \langle 0|e^{-T^{(0)}} ([V_{\omega_k}, T^{(1)}(\omega_l)] + [H, T^{(2)}(\omega_k, \omega_l)] + \right. \\ &+ \frac{1}{2}[[H, T^{(1)}(\omega_k)], T^{(1)}(\omega_l)])e^{T^{(0)}}|0 \rangle + \sum_{\mu} \lambda_{\mu}^{(2)}(\omega_k, \omega_l) \langle \mu|e^{-T^{(0)}} H e^{T^{(0)}}|0 \rangle + \\ &+ \sum_{\mu} \lambda_{\mu}^{(1)}(\omega_k) \left\{ \langle \mu|e^{-T^{(0)}} (V_{\omega_l} + [H, T^{(1)}(\omega_l)])e^{T^{(0)}}|0 \rangle - \omega_l \langle \mu|T^{(1)}(\omega_l)|0 \rangle \right\} + \\ &+ \sum_{\mu} \lambda_{\mu}^{(0)} \langle \mu|e^{-T^{(0)}} ([V_{\omega_k}, T^{(1)}(\omega_l)] + [H, T^{(2)}(\omega_k, \omega_l)] + \\ &\left. + \frac{1}{2}[[H, T^{(1)}(\omega_k)], T^{(1)}(\omega_l)])e^{T^{(0)}}|0 \rangle \right\} \end{aligned} \tag{W6-3}$$

Na razie lagrangian 2. rzędu zależy od zaburzonych operatorów T i Λ pierwszego i drugiego rzędu. Zgodnie z regułą $2n + 1$ powinniśmy móc wyeliminować $T^{(2)}$. Dla mnożników Lagrange'a obowiązuje reguła $2n + 2$, wobec tego możliwe jest wyeliminowanie $\Lambda^{(1)}$ oraz $\Lambda^{(2)}$. Znając reguły $2n + 1/2n + 2$ można by od razu zapisać $\{L^{(2)}\}_T$ w postaci zgodnej z tą regułą. My jednak dla celów dydaktycznych przeprowadzimy explicite eliminację nadmiarowych, tzn. równych zero, członów w tym równaniu.

Funkcja $\{L^{(2)}\}_T$ zależy od następujących zmiennych: $\epsilon_X(\omega_k)$, $t_\mu^{(0)}$, $t_\mu^{(1)}(\omega_k)$, $t_\mu^{(2)}(\omega_k, \omega_l)$, $\lambda_\mu^{(0)}$, $\lambda_\mu^{(1)}(\omega_k)$, $\lambda_\mu^{(2)}(\omega_k, \omega_l)$ (uwaga: dla każdego ω_k otrzymujemy niezależne zmienne!). Chcemy znaleźć drugą pochodną $\frac{d^2\{L^{(2)}\}_T}{d\epsilon_X(\omega_k)d\epsilon_Y(\omega_l)}$, która jest równa szukanej funkcji odpowiedzi liniowej. Zaczniemy od znalezienia pierwszej pochodnej:

$$\begin{aligned} \frac{d\{L^{(2)}\}_T}{d\epsilon_Y(\omega_l)} &= \frac{\partial\{L^{(2)}\}_T}{\partial\epsilon_Y(\omega_l)} + \sum_\mu \left\{ \frac{\partial\{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(0)}} \frac{\partial t_\mu^{(0)}}{\partial\epsilon_Y(\omega_l)} + \sum_k \frac{\partial\{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_k)} \frac{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_k)}{\partial\epsilon_Y(\omega_l)} + \right. \\ &+ \sum_{k,m} \frac{\partial\{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(2)}(\omega_k, \omega_m)} \frac{\partial t_\mu^{(2)}(\omega_k, \omega_m)}{\partial\epsilon_Y(\omega_l)} + \left. \frac{\partial\{L^{(2)}\}_T}{\partial\lambda_\mu^{(0)}} \frac{\partial\lambda_\mu^{(0)}}{\partial\epsilon_Y(\omega_l)} + \right. \\ &+ \left. \sum_k \frac{\partial\{L^{(2)}\}_T}{\partial\lambda_\mu^{(1)}(\omega_k)} \frac{\partial\lambda_\mu^{(1)}(\omega_k)}{\partial\epsilon_Y(\omega_l)} + \sum_{k,m} \frac{\partial\{L^{(2)}\}_T}{\partial\lambda_\mu^{(2)}(\omega_k, \omega_m)} \frac{\partial\lambda_\mu^{(2)}(\omega_k, \omega_m)}{\partial\epsilon_Y(\omega_l)} \right\} = \\ &= \frac{\partial\{L^{(2)}\}_T}{\partial\epsilon_Y(\omega_l)} + \sum_\mu \left\{ \frac{\partial\{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_l)} \frac{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_l)}{\partial\epsilon_Y(\omega_l)} + \sum_m \frac{\partial\{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(2)}(\omega_l, \omega_m)} \frac{\partial t_\mu^{(2)}(\omega_l, \omega_m)}{\partial\epsilon_Y(\omega_l)} + \right. \\ &+ \left. \frac{\partial\{L^{(2)}\}_T}{\partial\lambda_\mu^{(1)}(\omega_l)} \frac{\partial\lambda_\mu^{(1)}(\omega_l)}{\partial\epsilon_Y(\omega_l)} + \sum_m \frac{\partial\{L^{(2)}\}_T}{\partial\lambda_\mu^{(2)}(\omega_l, \omega_m)} \frac{\partial\lambda_\mu^{(2)}(\omega_l, \omega_m)}{\partial\epsilon_Y(\omega_l)} \right\} \end{aligned}$$

Raczej trywialne uproszczenia w powyższym równaniu wynikają z faktu, że amplitudy i mnożniki Lagrange'a zerowego rzędu w sposób oczywisty nie zależą od zaburzenia

$$\frac{\partial t_\mu^{(0)}}{\partial\epsilon_Y(\omega_l)} = 0, \quad \frac{\partial\lambda_\mu^{(0)}}{\partial\epsilon_Y(\omega_l)} = 0,$$

natomiast pochodne z wielkości pierwszego rzędu muszą odnosić się do tej

samej częstości,

$$\begin{aligned}\frac{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_k)}{\partial \epsilon_Y(\omega_l)} &= 0 \text{ dla } l \neq k \\ \frac{\partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_k)}{\partial \epsilon_Y(\omega_l)} &= 0 \text{ dla } l \neq k, \\ \frac{\partial t_\mu^{(2)}(\omega_k, \omega_m)}{\partial \epsilon_Y(\omega_l)} &= 0 \text{ dla } l \neq k \text{ i } l \neq m \\ \frac{\partial \lambda_\mu^{(2)}(\omega_k, \omega_m)}{\partial \epsilon_Y(\omega_l)} &= 0 \text{ dla } l \neq k \text{ i } l \neq m\end{aligned}$$

Przy znajdowaniu drugiej pochodnej będziemy korzystali ze związków:

$$\begin{aligned}\frac{d}{d\epsilon_X(\omega_k)} \frac{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_l)}{\partial \epsilon_Y(\omega_l)} &= 0 \\ \frac{d}{d\epsilon_X(\omega_k)} \frac{\partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_l)}{\partial \epsilon_Y(\omega_l)} &= 0 \\ \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t^{(2)}(\omega_k, \omega_m) \partial \epsilon_Y(\omega_l)} &= 0 \text{ itp.}\end{aligned}$$

czyli ogólnie sumaryczny rząd zmiennych, po których różniczkujemy, nie może być wyższy, niż rząd wielkości różniczkowanej (chodzi nam oczywiście o rząd zaburzenia $V(t)$, podawany przy amplitudach jako górny wskaźnik w nawiasach). Dodatkowo lagrangian (każdego rzędu), jest liniowy w mnożnikach Lagrange'a, stąd

$$\frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda_\nu^{(1)}(\omega_k) \partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_l)} = 0.$$

Założyliśmy, że $V(t)$ jest liniowe w parametrach ϵ , stąd:

$$\frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \epsilon_X(\omega_k) \partial \epsilon_Y(\omega_l)} = 0.$$

Używając tych zależności i stosując konwencję Einsteina dla μ, ν (tylko dla

nich!), otrzymujemy

$$\begin{aligned}
\frac{d}{d\epsilon_X(\omega_k)} \frac{\partial \{L^{(2)}\}_T}{\partial \epsilon_Y(\omega_l)} &= \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_k) \partial \epsilon_Y(\omega_l)} \frac{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_k)}{\partial \epsilon_X(\omega_k)} + \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_k) \partial \epsilon_Y(\omega_l)} \frac{\partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_k)}{\partial \epsilon_X(\omega_k)}; \\
\frac{d}{d\epsilon_X(\omega_k)} \left(\frac{\partial \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_l)} \frac{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_l)}{\partial \epsilon_Y(\omega_l)} \right) &= \frac{d}{d\epsilon_X(\omega_k)} \left(\frac{\partial \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_l)} \right) \frac{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_l)}{\partial \epsilon_Y(\omega_l)} = \\
&= \left(\frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \epsilon_X(\omega_k) \partial t_\mu^{(1)}(\omega_l)} + \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\nu^{(1)}(\omega_k) \partial t_\mu^{(1)}(\omega_l)} \frac{\partial t_\nu^{(1)}(\omega_k)}{\partial \epsilon_X(\omega_k)} + \right. \\
&+ \left. \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda_\nu^{(1)}(\omega_k) \partial t_\mu^{(1)}(\omega_l)} \frac{\partial \lambda_\nu^{(1)}(\omega_k)}{\partial \epsilon_X(\omega_k)} \right) \frac{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_l)}{\partial \epsilon_Y(\omega_l)}; \\
\frac{d}{d\epsilon_X(\omega_k)} \left(\frac{\partial \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_l)} \frac{\partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_l)}{\partial \epsilon_Y(\omega_l)} \right) &= \frac{d}{d\epsilon_X(\omega_k)} \left(\frac{\partial \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_l)} \right) \frac{\partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_l)}{\partial \epsilon_Y(\omega_l)} = \\
&= \left(\frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \epsilon_X(\omega_k) \partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_l)} + \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\nu^{(1)}(\omega_k) \partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_l)} \frac{\partial t_\nu^{(1)}(\omega_k)}{\partial \epsilon_X(\omega_k)} \right) \frac{\partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_l)}{\partial \epsilon_Y(\omega_l)}; \\
\frac{d}{d\epsilon_X(\omega_k)} \left(\frac{\partial \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(2)}(\omega_l, \omega_k)} \frac{\partial t_\mu^{(2)}(\omega_l, \omega_k)}{\partial \epsilon_Y(\omega_l)} \right) &= \frac{\partial \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(2)}(\omega_l, \omega_k)} \frac{\partial^2 t_\mu^{(2)}(\omega_l, \omega_k)}{\partial \epsilon_X(\omega_k) \partial \epsilon_Y(\omega_l)}; \\
\frac{d}{d\epsilon_X(\omega_k)} \left(\frac{\partial \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda_\mu^{(2)}(\omega_l, \omega_k)} \frac{\partial \lambda_\mu^{(2)}(\omega_l, \omega_k)}{\partial \epsilon_Y(\omega_l)} \right) &= \frac{\partial \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda_\mu^{(2)}(\omega_l, \omega_k)} \frac{\partial^2 \lambda_\mu^{(2)}(\omega_l, \omega_k)}{\partial \epsilon_X(\omega_k) \partial \epsilon_Y(\omega_l)};
\end{aligned}$$

Możemy więc zapisać drugą pochodną $\{L^{(2)}\}_T$ po parametrach siły zaburzenia jako:

$$\begin{aligned}
L^{XY}(\omega_l, \omega_k) &= \left. \frac{d^2 \{L^{(2)}\}_T}{d\epsilon_X(\omega_k) d\epsilon_Y(\omega_l)} \right|_{\substack{\epsilon_X(\omega_k)=0 \\ \epsilon_Y(\omega_l)=0}} = \\
&= \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_k) \partial \epsilon_Y(\omega_l)} t_\mu^X(\omega_k) + \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_k) \partial \epsilon_Y(\omega_l)} \lambda_\mu^X(\omega_k) + \\
&\frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \epsilon_X(\omega_k) \partial t_\mu^{(1)}(\omega_l)} t_\mu^Y(\omega_l) + \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\nu^{(1)}(\omega_k) \partial t_\mu^{(1)}(\omega_l)} t_\nu^X(\omega_k) t_\mu^Y(\omega_l) + \\
&+ \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda_\nu^{(1)}(\omega_k) \partial t_\mu^{(1)}(\omega_l)} \lambda_\nu^X(\omega_k) t_\mu^Y(\omega_l) + \\
&+ \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \epsilon_X(\omega_k) \partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_l)} \lambda_\mu^Y(\omega_l) + \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\nu^{(1)}(\omega_k) \partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_l)} t_\nu^X(\omega_k) \lambda_\mu^Y(\omega_l) + \\
&+ \frac{\partial \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(2)}(\omega_l, \omega_k)} t_\mu^{XY}(\omega_l, \omega_k) + \frac{\partial \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda_\mu^{(2)}(\omega_l, \omega_k)} \lambda_\mu^{XY}(\omega_l, \omega_k). \quad (W6-4)
\end{aligned}$$

Skorzystajmy ze stacjonarności $\{L^{(2)}\}_T$. Funkcja $L^{XY}(\omega_l, \omega_k)$ zależy od $t_\mu^X(\omega_k)$, $t_\mu^Y(\omega_l)$, $\lambda_\mu^X(\omega_k)$, $\lambda_\mu^Y(\omega_l)$, $t_\mu^{XY}(\omega_l, \omega_k)$, $\lambda_\mu^{XY}(\omega_l, \omega_k)$. Stacjonarność

wymaga, aby pochodne cząstkowe $L^{XY}(\omega_l, \omega_k)$ po tych wielkościach były równe zero (po \Rightarrow podane jest, jaki operator możemy otrzymać z danego warunku):

$$\begin{aligned}
(a) \quad 0 &= \frac{\partial L^{XY}(\omega_l, \omega_k)}{\partial \lambda_\mu^{XY}(\omega_l, \omega_k)} = \frac{\partial \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda_\mu^{(2)}(\omega_l, \omega_k)} \Rightarrow T^{(0)}; \\
(b) \quad 0 &= \frac{\partial L^{XY}(\omega_l, \omega_k)}{\partial t_\mu^{XY}(\omega_l, \omega_k)} = \frac{\partial \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(2)}(\omega_l, \omega_k)} \Rightarrow \Lambda^{(0)}; \\
(c) \quad 0 &= \frac{\partial L^{XY}(\omega_l, \omega_k)}{\partial \lambda_\mu^X(\omega_k)} = \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_k) \partial \epsilon_Y(\omega_l)} + \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_k) \partial t_\nu^{(1)}(\omega_l)} t_\nu^Y(\omega_l) \\
&\Rightarrow T^{(1)}(\omega_l); \\
(d) \quad 0 &= \frac{\partial L^{XY}(\omega_l, \omega_k)}{\partial \lambda_\mu^Y(\omega_l)} = \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_l) \partial \epsilon_X(\omega_k)} + \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_l) \partial t_\nu^{(1)}(\omega_k)} t_\nu^X(\omega_k) \\
&\Rightarrow T^{(1)}(\omega_k); \\
(e) \quad 0 &= \frac{\partial L^{XY}(\omega_l, \omega_k)}{\partial t_\mu^X(\omega_k)} = \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_k) \partial \epsilon_Y(\omega_l)} + \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_k) \partial t_\nu^{(1)}(\omega_l)} t_\nu^Y(\omega_l) + \\
&+ \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_k) \partial \lambda_\nu^{(1)}(\omega_l)} \lambda_\nu^Y(\omega_l) \Rightarrow \Lambda^{(1)}(\omega_l); \\
(f) \quad 0 &= \frac{\partial L^{XY}(\omega_l, \omega_k)}{\partial t_\mu^Y(\omega_l)} = \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_l) \partial \epsilon_X(\omega_k)} + \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_l) \partial t_\nu^{(1)}(\omega_k)} t_\nu^X(\omega_k) + \\
&+ \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_l) \partial \lambda_\nu^{(1)}(\omega_k)} \lambda_\nu^X(\omega_k) \Rightarrow \Lambda^{(1)}(\omega_k)
\end{aligned}$$

Różniczkując dwukrotnie $\{L^{(2)}\}_T$ (p. równanie (W6-3)) po odpowiednich parametrach, p. równania (a) i (b), dostajemy z tych warunków równania na amplitudy i mnożniki Lagrange'a zerowego rzędu. Z równań (c) i (d) dostajemy równania na amplitudy pierwszego rzędu, a z równań (e) i (f) – na mnożniki Lagrange'a pierwszego rzędu. Równania (e) i (f) wypisaliśmy, ponieważ wykorzystamy je w rozdziale 4.3 oraz do lagrangianu 3. rzędu.

Dzięki równaniom (a-d) można uprościć równanie na drugą pochodną $\{L^{(2)}\}_T$: części oznaczone literami (a-d) zerują się ze względu na spełnienie równań (a-d) i do znalezienia $L^{XY}(\omega_l, \omega_k)$ nie potrzebujemy w rezultacie mnożników Lagrange'a pierwszego rzędu oraz amplitud i mnożników La-

grange'a drugiego rzędu:

$$\begin{aligned}
L^{XY}(\omega_l, \omega_k) &= \\
&= \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_k) \partial \epsilon_Y(\omega_l)} t_\mu^X(\omega_k) + \underbrace{\frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_k) \partial \epsilon_Y(\omega_l)} \lambda_\mu^X(\omega_k)}_c + \\
&+ \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \epsilon_X(\omega_k) \partial t_\mu^{(1)}(\omega_l)} t_\mu^Y(\omega_l) + \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\nu^{(1)}(\omega_k) \partial t_\mu^{(1)}(\omega_l)} t_\nu^X(\omega_k) t_\mu^Y(\omega_l) + \\
&+ \underbrace{\frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_k) \partial t_\nu^{(1)}(\omega_l)} \lambda_\mu^X(\omega_k) t_\nu^Y(\omega_l)}_c + \\
&+ \underbrace{\frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \epsilon_X(\omega_k) \partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_l)} \lambda_\mu^Y(\omega_l)}_d + \underbrace{\frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\nu^{(1)}(\omega_k) \partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_l)} t_\nu^X(\omega_k) \lambda_\mu^Y(\omega_l)}_d + \\
&+ \underbrace{\frac{\partial \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(2)}(\omega_l, \omega_k)} t_\mu^{XY}(\omega_l, \omega_k)}_b + \underbrace{\frac{\partial \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda_\mu^{(2)}(\omega_l, \omega_k)} \lambda_\mu^{XY}(\omega_l, \omega_k)}_a.
\end{aligned}$$

Ostatecznie otrzymujemy następujący wzór na funkcję odpowiedzi liniowej dla metody niewariacyjnej

$$\begin{aligned}
L^{XY}(-\omega_k, \omega_k) &= \\
&= \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(1)}(-\omega_k) \partial \epsilon_Y(\omega_k)} t_\mu^X(-\omega_k) + \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \epsilon_X(-\omega_k) \partial t_\mu^{(1)}(\omega_k)} t_\mu^Y(\omega_k) + \\
&+ \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\nu^{(1)}(-\omega_k) \partial t_\mu^{(1)}(\omega_k)} t_\nu^X(-\omega_k) t_\mu^Y(\omega_k).
\end{aligned}$$

Żeby otrzymać konkretny wzór dla teorii CC, należy dwukrotnie zróżniczkować $\{L^{(2)}\}_T$ podane w (W6-3) po podanych zmiennych. Obliczmy np. pochodną

$\frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\nu^{(1)}(-\omega_k) \partial t_\mu^{(1)}(\omega_k)}$. Inne pochodne liczymy analogicznie.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\nu^{(1)}(-\omega_k) \partial t_\mu^{(1)}(\omega_k)} &= \frac{\partial^2}{\partial t_\nu^{(1)}(-\omega_k) \partial t_\mu^{(1)}(\omega_k)} \frac{1}{2} \sum_{l=-N}^N (\langle 0 | + \sum_\rho \lambda_\rho^{(0)} \langle \rho |) \times \\
&\times e^{-T^{(0)}} [[H, T^{(1)}(\omega_l)], T^{(1)}(-\omega_l)] e^{T^{(0)}} |0\rangle = \\
&(\langle 0 | + \sum_\rho \lambda_\rho^{(0)} \langle \rho |) \frac{\partial^2}{\partial t_\nu^{(1)}(-\omega_k) \partial t_\mu^{(1)}(\omega_k)} e^{-T^{(0)}} [[H, T^{(1)}(\omega_k)], T^{(1)}(-\omega_k)] e^{T^{(0)}} |0\rangle = \\
&(\langle 0 | + \sum_\rho \lambda_\rho^{(0)} \langle \rho |) e^{-T^{(0)}} [[H, \tau_\mu], \tau_\nu] e^{T^{(0)}} |0\rangle.
\end{aligned}$$

$\frac{1}{2}$ znika, bo z sumy po częstościach ocalają 2 człony: dla $l = -k$ i dla $l = +k$.

Końcowy wzór dla CCS, CCSD, CCSDT itp. na funkcję odpowiedzi liniowej jest następujący:

$$\begin{aligned} L^{XY}(-\omega_k, \omega_k) &= \langle\langle X; Y \rangle\rangle_{\omega_k} = \\ &= \langle 0 | (1 + \Lambda^{(0)}) e^{-T^{(0)}} [Y, T^X(-\omega_k)] e^{T^{(0)}} | 0 \rangle + \\ &+ \langle 0 | (1 + \Lambda^{(0)}) e^{-T^{(0)}} [X, T^Y(\omega_k)] e^{T^{(0)}} | 0 \rangle + \\ &+ \langle 0 | (1 + \Lambda^{(0)}) e^{-T^{(0)}} [[H, T^X(-\omega_k)], T^Y(\omega_k)] e^{T^{(0)}} | 0 \rangle, \end{aligned}$$

gdzie amplitudy 1. rzędu znajdujemy z równania:

$$0 = \langle \mu | e^{-T^{(0)}} Y e^{T^{(0)}} | 0 \rangle + \langle \mu | e^{-T^{(0)}} [H, T^Y(\omega_l)] e^{T^{(0)}} | 0 \rangle - \omega_l \langle \mu | T^Y(\omega_l) | 0 \rangle.$$

Mnożniki Lagrange'a 1. rzędu (jeśli je potrzebujemy) otrzymujemy z równania:

$$\begin{aligned} 0 &= \langle 0 | (1 + \Lambda^{(0)}) e^{-T^{(0)}} [Y, \tau_\mu] e^{T^{(0)}} | 0 \rangle + \\ &+ \langle 0 | (1 + \Lambda^{(0)}) e^{-T^{(0)}} [[H, \tau_\mu], T^Y(\omega_k)] e^{T^{(0)}} | 0 \rangle + \\ &+ \langle 0 | \Lambda^Y(\omega_k) e^{-T^{(0)}} [H, \tau_\mu] e^{T^{(0)}} | 0 \rangle + \omega_k \langle 0 | \Lambda^Y(\omega_k) | \mu \rangle. \end{aligned}$$

Zauważmy, że stacjonarną wersję funkcji odpowiedzi liniowej można otrzymać różniczkując dwukrotnie niezależny od czasu lagrangian:

$$L(\alpha, \beta) = \langle 0 | (1 + \Lambda(\alpha, \beta)) e^{-T(\alpha, \beta)} (H + \alpha X + \beta Y) e^{T(\alpha, \beta)} | 0 \rangle$$

po parametrach α i β w punkcie $(\alpha, \beta) = (0, 0)$. Uwzględniając od razu regułę $2n+1/2n+2$ (czyli opuszczając pochodne po Λ i drugą pochodną po T), dostajemy:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 L(\alpha, \beta)}{d\alpha d\beta} &= \frac{d}{d\alpha} \langle 0 | (1 + \Lambda(\alpha, \beta)) e^{-T(\alpha, \beta)} (Y + [H, \frac{dT(\alpha, \beta)}{d\beta}]) e^{T(\alpha, \beta)} | 0 \rangle = \\ &\langle 0 | (1 + \Lambda(\alpha, \beta)) e^{-T(\alpha, \beta)} ([Y, \frac{dT(\alpha, \beta)}{d\alpha}] + [X, \frac{dT(\alpha, \beta)}{d\beta}]) + [[H, \frac{dT(\alpha, \beta)}{d\alpha}], \frac{dT(\alpha, \beta)}{d\beta}] e^{T(\alpha, \beta)} | 0 \rangle \end{aligned}$$

stąd, wracając do oznaczeń z tego wykładu:

$$\frac{d^2 L(\alpha, \beta)}{d\alpha d\beta} \Big|_{\alpha=0, \beta=0} = \langle 0 | (1 + \Lambda^{(0)}) e^{-T^{(0)}} ([Y, T^X(0)] + [X, T^Y(0)] + [[H, T^X(0)], T^Y(0)]) e^{T^{(0)}} | 0 \rangle.$$

4.3 Forma asymetryczna funkcji odpowiedzi liniowej

Czasami wygodnie jest wprowadzić formę asymetryczną dla $\langle\langle X; Y \rangle\rangle_{\omega_k}$. Np. w przypadku jądrowych magnetycznych stałych ekranowania (*nuclear magnetic shielding constants*) operatorami X są trzy składowe pola zewnętrznego (B_x, B_y, B_z), a operatorami Y $3 \times n_{\text{atom}}$ (n_{atom} – liczba atomów) składowych jądrowego pola magnetycznego. Lepiej jest więc obliczyć trzy operatory T^X i trzy operatory Λ^X (w sumie 6), niż trzy operatory T^X oraz $3 \times n_{\text{atom}}$ operatorów T^Y (w sumie $3 + 3n_{\text{atom}}$).

W celu wyprowadzenia tego wzoru wrócimy do równania na $L^{XY}(\omega_l, \omega_k)$:

$$\begin{aligned}
L^{XY}(\omega_l, \omega_k) &= \\
&= \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_k) \partial \epsilon_Y(\omega_l)} t_\mu^X(\omega_k) + \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_k) \partial \epsilon_Y(\omega_l)} \lambda_\mu^X(\omega_k) + \\
&+ \underbrace{\frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \epsilon_X(\omega_k) \partial t_\mu^{(1)}(\omega_l)} t_\mu^Y(\omega_l)}_e + \underbrace{\frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\nu^{(1)}(\omega_k) \partial t_\mu^{(1)}(\omega_l)} t_\nu^X(\omega_k) t_\mu^Y(\omega_l)}_e + \\
&+ \underbrace{\frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_k) \partial t_\nu^{(1)}(\omega_l)} \lambda_\mu^X(\omega_k) t_\nu^Y(\omega_l)}_e + \\
&+ \underbrace{\frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \epsilon_X(\omega_k) \partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_l)} \lambda_\mu^Y(\omega_l)}_d + \underbrace{\frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\nu^{(1)}(\omega_k) \partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_l)} t_\nu^X(\omega_k) \lambda_\mu^Y(\omega_l)}_d + \\
&+ \underbrace{\frac{\partial \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(2)}(\omega_l, \omega_k)} t_\mu^{XY}(\omega_l, \omega_k)}_b + \underbrace{\frac{\partial \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda_\mu^{(2)}(\omega_l, \omega_k)} \lambda_\mu^{XY}(\omega_l, \omega_k)}_a,
\end{aligned}$$

w którym zaznaczone są części, zerujące się po użyciu równań (a), (b), (d) i (e).

Forma asymetryczna ma więc postać:

$$\begin{aligned}
L^{XY}(-\omega_k, \omega_k) &= \langle \langle X; Y \rangle \rangle_{\omega_k} = \\
&= \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(1)}(-\omega_k) \partial \epsilon_Y(\omega_k)} t_\mu^X(-\omega_k) + \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda_\mu^{(1)}(-\omega_k) \partial \epsilon_Y(\omega_k)} \lambda_\mu^X(-\omega_k); \\
&\text{lub} \\
L^{XY}(-\omega_k, \omega_k) &= \langle \langle X; Y \rangle \rangle_{\omega_k} = \\
&= \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_k) \partial \epsilon_X(-\omega_k)} t_\mu^Y(\omega_k) + \frac{\partial^2 \{L^{(2)}\}_T}{\partial \lambda_\mu^{(1)}(\omega_k) \partial \epsilon_X(-\omega_k)} \lambda_\mu^Y(\omega_k),
\end{aligned}$$

a konkretnie dla CC

$$\begin{aligned}
\langle \langle X; Y \rangle \rangle_{\omega_k} &= \langle 0 | (1 + \Lambda^{(0)}) e^{-T^{(0)}} [Y, T^X(-\omega_k)] e^{T^{(0)}} | 0 \rangle + \langle 0 | \Lambda^X(-\omega_k) e^{-T^{(0)}} Y e^{T^{(0)}} | 0 \rangle = \\
&= \langle 0 | (1 + \Lambda^{(0)}) e^{-T^{(0)}} [X, T^Y(\omega_k)] e^{T^{(0)}} | 0 \rangle + \langle 0 | \Lambda^Y(\omega_k) e^{-T^{(0)}} X e^{T^{(0)}} | 0 \rangle.
\end{aligned}$$

Zamiast n -krotnych pochodnych cząstkowych można wprowadzić następujące oznaczenia („skandynawskie”, bo zostały zaproponowane przez Duńczyków:-

):

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2\{L^{(2)}\}_T}{\partial\epsilon_X(\omega_k)\partial\lambda_\mu^{(1)}(\omega_l)} &= (\boldsymbol{\xi}^X)_\mu = \xi_\mu^X = \langle\mu|e^{-T^{(0)}}Xe^{T^{(0)}}|0\rangle; \\ \frac{\partial^2\{L^{(2)}\}_T}{\partial\lambda_\mu^{(1)}(\omega_k)\partial t_\nu^{(1)}(\omega_l)} &= (\mathbf{A}(\omega_l))_{\mu\nu} = A_{\mu\nu}(\omega_l) = \langle\mu|e^{-T^{(0)}}[H,\tau_\nu]e^{T^{(0)}}|0\rangle - \omega_l\delta_{\mu\nu}; \\ \frac{\partial^2\{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_k)\partial t_\nu^{(1)}(\omega_l)} &= (\mathbf{F})_{\mu\nu} = F_{\mu\nu} = \langle 0|(1+\Lambda^{(0)})e^{-T^{(0)}}[[H,\tau_\mu],\tau_\nu]e^{T^{(0)}}|0\rangle; \\ \frac{\partial^2\{L^{(2)}\}_T}{\partial t_\mu^{(1)}(\omega_k)\partial\epsilon_Y(\omega_l)} &= (\boldsymbol{\eta}^Y)_\mu = \eta_\mu^Y = \langle 0|(1+\Lambda^{(0)})e^{-T^{(0)}}[Y,\tau_\mu]e^{T^{(0)}}|0\rangle;\end{aligned}$$

Macierze i wektory oznaczamy grubą czcionką. Wymiar takiego wektora dla CCSD jest równy ilości wszystkich możliwych wzbudzeń pojedynczych i podwójnych. Macierz \mathbf{A} , gdzie $A_{\mu\nu} = \langle\mu|e^{-T^{(0)}}[H,\tau_\nu]e^{T^{(0)}}|0\rangle$, nazywamy jakobianem.

Równania na funkcję odpowiedzi liniowej oraz na amplitudy i mnożniki Lagrange'a pierwszego rzędu wyglądają w tych oznaczeniach następująco:

$$\begin{aligned}\langle\langle X; Y \rangle\rangle_{\omega_k} &= \eta_\mu^Y t_\mu^X(-\omega_k) + \eta_\mu^X t_\mu^Y(\omega_k) + F_{\mu\nu} t_\mu^X(-\omega_k) t_\nu^Y(\omega_k) = \\ &= \xi_\mu^Y t_\mu^X(-\omega_k) + \lambda_\mu^X(-\omega_k) \eta_\mu^Y = \\ &= \xi_\mu^X t_\mu^Y(\omega_k) + \lambda_\mu^Y(\omega_k) \eta_\mu^X; \\ 0 &= \xi_\mu^Y + A_{\mu\nu}(\omega_k) t_\nu^Y(\omega_k); \\ 0 &= \eta_\mu^Y + F_{\mu\nu} t_\nu^Y(\omega_k) + \lambda_\nu^Y(\omega_k) A_{\mu\nu}(-\omega_k)\end{aligned}$$

Literatura:

1. O. Christiansen, P. Jørgensen, C. Hättig, *Response Functions from Fourier Component Variational Perturbation Theory Applied to a Time-Averaged Quasienergy*, J. Int. Quantum Chem., **68**, 1 (1998).
2. H. Koch and P. Jørgensen, *Coupled cluster response functions*, J. Chem. Phys. **93**, 3333 (1990).
3. T. B. Pedersen and H. Koch, *Coupled cluster response functions revisited*, J. Chem. Phys. **106**, 8059 (1997).
4. O. Christiansen, A. Halkier, H. Koch, P. Jørgensen, and T. Helgaker, *Integral-direct coupled cluster calculations of frequency-dependent polarizabilities, transition probabilities and excited-state properties*, J. Chem. Phys. **108**, 2801 (1998).
5. J. Gauss, *Molecular properties*, w *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, wyd. J. Grotendorst, J. von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series 1, <http://www.fz-juelich.de/nic-series>.

Wykład 7

1 Momenty przejścia dla funkcji dokładnej

Rozpatrzmy energie wzbudzeń i momenty przejścia (*transition moments*), które można otrzymać bazując na funkcjach odpowiedzi (*response functions*) w teorii sprzężonych klasterów. Zajmijmy się najpierw dokładnymi liniowymi funkcjami odpowiedzi. Zakładamy jak zwykle hermitowskość operatorów X i Y . Niech Ψ_N i E_N będą dokładnymi rozwiązaniami problemu własnego dla (niezależnego od czasu) hamiltonianu elektronowego H :

$$H\Psi_N = E_N\Psi_N$$

Funkcje i energie własne numerujemy dużą literą N , $N = 0, 1, 2, \dots$, gdzie $N = 0$ odpowiada stanowi podstawowemu. Wprowadźmy też oznaczenie

$$\omega_N = E_N - E_0$$

na energię wzbudzenia (*excitation energy*) ze stanu podstawowego do N -tego stanu wzbudzonego. Moment przejścia określa prawdopodobieństwo przejścia ze stanu K do stanu N w wyniku zaburzenia X i jest dla dokładnych funkcji falowych dany wzorem

$$T_X^{KN} = \langle \Psi_K | X \Psi_N \rangle.$$

Widać stąd, że dla dokładnych funkcji falowych $T_X^{KN} = (T_X^{NK})^*$.

Liniową funkcję odpowiedzi można przedstawić w postaci sumy po stanach (*sum-over-states – SOS*):

$$\langle \langle X; Y \rangle \rangle_{\omega_Y} = P_{XY} \sum_{N>0} \frac{\langle \Psi_0 | X \Psi_N \rangle \langle \Psi_N | Y \Psi_0 \rangle}{\omega_Y - \omega_N},$$

gdzie P_{XY} jest sumą permutacji par (X, ω_X) , (Y, ω_Y) – pamiętamy, że $\omega_X + \omega_Y = 0$. Powyższy wzór można więc zapisać jako

$$\begin{aligned} \langle \langle X; Y \rangle \rangle_{\omega_Y} &= \sum_{N>0} \frac{\langle \Psi_0 | X \Psi_N \rangle \langle \Psi_N | Y \Psi_0 \rangle}{\omega_Y - \omega_N} + \sum_{N>0} \frac{\langle \Psi_0 | Y \Psi_N \rangle \langle \Psi_N | X \Psi_0 \rangle}{\omega_X - \omega_N} = \\ &= \sum_{N>0} \frac{\langle \Psi_0 | X \Psi_N \rangle \langle \Psi_N | Y \Psi_0 \rangle}{\omega_Y - \omega_N} - \sum_{N>0} \frac{\langle \Psi_0 | Y \Psi_N \rangle \langle \Psi_N | X \Psi_0 \rangle}{\omega_Y + \omega_N} \end{aligned}$$

Przykład 1

Sprawdźmy, że rzeczywiście tak zdefiniowane $\langle\langle X; Y \rangle\rangle_{\omega_Y}$ spełnia zależność $\langle\langle X; Y \rangle\rangle_{-\omega_Y^*} = \langle\langle X; Y \rangle\rangle_{\omega_Y}^*$ dla hermitowskich operatorów X i Y :

$$\begin{aligned} \langle\langle X; Y \rangle\rangle_{\omega_Y}^* &= \sum_{N>0} \frac{\langle\Psi_0|X\Psi_N\rangle^* \langle\Psi_N|Y\Psi_0\rangle^*}{(\omega_Y - \omega_N)^*} - \sum_{N>0} \frac{\langle\Psi_0|Y\Psi_N\rangle^* \langle\Psi_N|X\Psi_0\rangle^*}{(\omega_Y + \omega_N)^*} = \\ &= \sum_{N>0} \frac{\langle\Psi_N|X\Psi_0\rangle \langle\Psi_0|Y\Psi_N\rangle}{\omega_Y^* - \omega_N} - \sum_{N>0} \frac{\langle\Psi_N|Y\Psi_0\rangle \langle\Psi_0|X\Psi_N\rangle}{\omega_Y^* + \omega_N} = \\ &= - \sum_{N>0} \frac{\langle\Psi_0|Y\Psi_N\rangle \langle\Psi_N|X\Psi_0\rangle}{-\omega_Y^* + \omega_N} + \sum_{N>0} \frac{\langle\Psi_0|X\Psi_N\rangle \langle\Psi_N|Y\Psi_0\rangle}{-\omega_Y^* - \omega_N} = \langle\langle X; Y \rangle\rangle_{-\omega_Y^*} \end{aligned}$$

gdzie wykorzystaliśmy fakt, że ω_N jest rzeczywiste (jako różnica wartości własnych operatora hermitowskiego), oraz że dla operatora hermitowskiego $\langle\Psi_0|X\Psi_N\rangle^* = \langle\Psi_N|X\Psi_0\rangle$.

Od tej pory zakładamy, że częstości ω są rzeczywiste.

Liniowa funkcja odpowiedzi $\langle\langle X; Y \rangle\rangle_{\omega}$ jest funkcją częstości ω . Jako funkcja częstości ma ona bieguny (*poles*) 1. rzędu dla wartości ω równej energii wzbudzenia $+\omega_N$ oraz energii deekscytacji $-\omega_N$ (w tych punktach któryś z mianowników w rozwinięciu SOS powyżej równa się zero). Z residuów funkcji $\langle\langle X; Y \rangle\rangle_{\omega}$ możemy uzyskać momenty przejścia, bo

$$\begin{aligned} \lim_{\omega \rightarrow \omega_K} (\omega - \omega_K) \langle\langle X; Y \rangle\rangle_{\omega} &= \\ &= \sum_{N>0} \lim_{\omega \rightarrow \omega_K} \frac{\omega - \omega_K}{\omega - \omega_N} \langle\Psi_0|X\Psi_N\rangle \langle\Psi_N|Y\Psi_0\rangle - \\ &- \sum_{N>0} \lim_{\omega \rightarrow \omega_K} \frac{\omega - \omega_K}{\omega + \omega_N} \langle\Psi_0|Y\Psi_N\rangle \langle\Psi_N|X\Psi_0\rangle = \langle\Psi_0|X\Psi_K\rangle \langle\Psi_K|Y\Psi_0\rangle, \end{aligned}$$

czyli przejście do granicy z $\omega \rightarrow \omega_K$ „wycina” nam wszystkie czony rozwinięcia poza jednym w pierwszej sumie, dla którego $N = K$ i stąd $\frac{\omega - \omega_K}{\omega - \omega_N} = 1$. Otrzymana liczba jest elementem macierzy, zwanej po angielsku *transition strength matrix*:

$$S_{XY}^{0K} = \lim_{\omega \rightarrow \omega_K} (\omega - \omega_K) \langle\langle X; Y \rangle\rangle_{\omega} = \underbrace{\langle\Psi_0|X\Psi_K\rangle}_{T_X^{0K}} \underbrace{\langle\Psi_K|Y\Psi_0\rangle}_{T_Y^{K0}} = T_X^{0K} T_Y^{K0}$$

T_Y^{K0} i T_X^{0K} nazywamy odpowiednio prawym i lewym momentem przejścia.

Znajdźmy teraz residuum w punkcie $-\omega_K$:

$$\begin{aligned} & \lim_{\omega \rightarrow -\omega_K} (\omega + \omega_K) \langle\langle X; Y \rangle\rangle_\omega = \\ & = \sum_{N>0} \lim_{\omega \rightarrow -\omega_K} \frac{\omega + \omega_K}{\omega - \omega_N} \langle\Psi_0|X\Psi_N\rangle \langle\Psi_N|Y\Psi_0\rangle - \\ & - \sum_{N>0} \lim_{\omega \rightarrow -\omega_K} \frac{\omega + \omega_K}{\omega + \omega_N} \langle\Psi_0|Y\Psi_N\rangle \langle\Psi_N|X\Psi_0\rangle = -\langle\Psi_0|Y\Psi_K\rangle \langle\Psi_K|X\Psi_0\rangle. \end{aligned}$$

Okazuje się więc, że

$$\begin{aligned} S_{XY}^{K0} &= \lim_{\omega \rightarrow -\omega_K} (\omega + \omega_K) \langle\langle X; Y \rangle\rangle_\omega = -\langle\Psi_0|Y\Psi_K\rangle \langle\Psi_K|X\Psi_0\rangle = \\ &= -(\langle\Psi_0|X\Psi_K\rangle \langle\Psi_K|Y\Psi_0\rangle)^* \end{aligned}$$

Otrzymaliśmy więc następującą zależność między elementami macierzy przejścia obliczonymi z dokładną funkcją falową:

$$S_{XY}^{K0} = -(S_{XY}^{0K})^*. \quad (\text{W7-1})$$

2 Momenty przejścia z funkcji odpowiedzi liniowej sprzężonych klasterów

Znajdźmy teraz bieguny i residua dla funkcji odpowiedzi liniowej sprzężonych klasterów. Metoda ta zwana jest LR-CC (*linear-response coupled cluster*). Poprzednio doszliśmy do następującego wzoru na $\langle\langle X; Y \rangle\rangle_\omega$:

$$\begin{aligned} \langle\langle X; Y \rangle\rangle_\omega &= \langle 0|(1 + \Lambda)e^{-T}[Y, T^X(-\omega)]e^T|0\rangle + \langle 0|(1 + \Lambda)e^{-T}[X, T^Y(\omega)]e^T|0\rangle + \\ &+ \langle 0|(1 + \Lambda)e^{-T}[[H, T^X(-\omega)], T^Y(\omega)]e^T|0\rangle, \end{aligned}$$

gdzie dla uproszczenia notacji piszemy $\Lambda = \Lambda^{(0)}$ oraz $T = T^{(0)}$. Przypominam, że dla metod, w których co najmniej jedno z równań na amplitudy zostało uproszczone (np. metody CC2, CC3), powyższy wzór nie obowiązuje i należy wyprowadzić odpowiednie $\langle\langle X; Y \rangle\rangle_\omega$, różniczkując lagrangian CC2 lub CC3 po odpowiednich zmiennych – patrz W6.

Niech R_N i L_N będą prawo- i lewostronnymi wektorami własnymi jakobianu \mathbf{A} :

$$\begin{aligned} \mathbf{A}\mathbf{R}_N &= \omega_N\mathbf{R}_N \\ \mathbf{L}_N\mathbf{A} &= \omega_N\mathbf{L}_N \quad N = 1, 2, \dots \end{aligned}$$

W uproszczonej notacji („nordyckiej”;-) możemy zapisać:

$$\langle\langle X; Y \rangle\rangle_\omega = \sum_{\mu} \eta_{\mu}^Y t_{\mu}^X(-\omega) + \sum_{\mu} \eta_{\mu}^X t_{\mu}^Y(\omega) + \sum_{\mu\nu} F_{\mu\nu} t_{\mu}^X(-\omega) t_{\nu}^Y(\omega),$$

gdzie amplitudy pierwszego rzędu $t_\mu^Y(\omega)$ znajdujemy z równania:

$$\sum_\nu (A_{\mu\nu} - \omega\delta_{\mu\nu})t_\nu^Y(\omega) + \xi_\mu^Y = 0,$$

lub zapisując je macierzowo (pogrubionymi literami oznaczamy wektory i macierze):

$$\begin{aligned} (\mathbf{A} - \omega\mathbf{1})\mathbf{t}^Y(\omega) + \boldsymbol{\xi}^Y &= 0 \quad \text{czyli} \\ \mathbf{t}^Y(\omega) &= -(\mathbf{A} - \omega\mathbf{1})^{-1}\boldsymbol{\xi}^Y. \end{aligned}$$

Stąd otrzymujemy, że $\mathbf{t}^Y(\omega)$ – a co za tym idzie – również $\langle\langle X; Y \rangle\rangle_\omega$ ma też bieguny dla wartości ω równym wartościom własnym jakobianu, czyli dla energii wzbudzeń ω_N . Przypomnijmy, że energie wzbudzeń otrzymane z diagonalizacji jakobianu są identyczne z tymi otrzymanymi z metody EOM-CC. Ponieważ w $\langle\langle X; Y \rangle\rangle_\omega$ mamy jeszcze amplitudy $\mathbf{t}^X(-\omega)$, więc funkcja $\langle\langle X; Y \rangle\rangle_\omega$ ma bieguny dla ω równym energiom deekscytacji $-\omega_N$, bo

$$\begin{aligned} (\mathbf{A} - (-\omega)\mathbf{1})\mathbf{t}^X(-\omega) + \boldsymbol{\xi}^X &= 0 \quad \text{czyli} \\ \mathbf{t}^X(-\omega) &= -(\mathbf{A} + \omega\mathbf{1})^{-1}\boldsymbol{\xi}^X. \end{aligned}$$

Zapiszmy te równania w bazie funkcji własnych jakobianu:

$$\begin{aligned} \langle\langle X; Y \rangle\rangle_\omega &= \sum_M \eta_M^Y t_M^X(-\omega) + \sum_M \eta_M^X t_M^Y(\omega) + \\ &+ \sum_{MN} F_{MN} t_M^X(-\omega) t_N^Y(\omega), \end{aligned} \quad (\text{W7-2})$$

$$t_M^Y(\omega) = -(\omega_M - \omega)^{-1} \xi_M^Y \quad (\text{W7-3})$$

$$t_M^X(-\omega) = -(\omega_M + \omega)^{-1} \xi_M^X \quad (\text{W7-4})$$

Obliczmy residuum funkcji $\langle\langle X; Y \rangle\rangle_\omega$ dla $\omega = \omega_K$. W tym celu użyjemy postaci funkcji podanej w równaniu (W7-2) oraz wykorzystamy wyrażenia na amplitudy pierwszego rzędu (W7-3) i (W7-4). Z równań na amplitudy wynika, że jedynie człony zawierające $t_M^Y(\omega)$ mogą dać niezerowy wkład dla residuum w punkcie równym energii wzbudzenia ω_K :

$$\begin{aligned} S_{XY}^{0K} &= \lim_{\omega \rightarrow \omega_K} (\omega - \omega_K) \langle\langle X; Y \rangle\rangle_\omega = \lim_{\omega \rightarrow \omega_K} \left((\omega - \omega_K) \sum_M \eta_M^Y t_M^X(-\omega) + \right. \\ &+ \left. \sum_M \eta_M^X \frac{\omega - \omega_K}{\omega - \omega_M} \xi_M^Y + \sum_{MN} F_{MN} t_M^X(-\omega) \frac{\omega - \omega_K}{\omega - \omega_N} \xi_N^Y \right) = \\ &= 0 + \eta_K^X \xi_K^Y + \sum_M F_{MK} t_M^X(-\omega_K) \xi_K^Y = \underbrace{(\eta_K^X + \sum_M F_{MK} t_M^X(-\omega_K))}_{T_X^{0K}} \underbrace{\xi_K^Y}_{T_Y^{K0}} = \\ &= T_X^{0K} T_Y^{K0} \end{aligned}$$

Korzystając z definicji $\boldsymbol{\eta}^X$, $\boldsymbol{\xi}^X$, \mathbf{F} ze strony 69 można napisać:

$$\begin{aligned} T_Y^{K0} &= \xi_K^Y = \langle L_K | e^{-T} Y e^T | 0 \rangle \\ T_X^{0K} &= \eta_K^X + \sum_M F_{MK} t_M^X(-\omega_K) = \\ &= \langle 0 | (1 + \Lambda) e^{-T} [X, R_K] e^T | 0 \rangle + \langle 0 | (1 + \Lambda) e^{-T} [[H, R_K], T^X(-\omega_K)] e^T | 0 \rangle \end{aligned}$$

Człon z macierzą \mathbf{F} można zapisać w innej postaci, wygodnej z obliczeniowego punktu widzenia:

$$\begin{aligned} \sum_M F_{MK} t_M^X(-\omega_K) &= - \sum_M F_{MK} (\omega_M + \omega_K)^{-1} \xi_M^X = \sum_M M_M^K(\omega_K) \xi_M^X \\ \text{gdzie } M^K(\omega_K) &= -\mathbf{F} \mathbf{R}_K (\mathbf{A} + \omega_K \mathbf{1})^{-1}. \end{aligned}$$

Użyliśmy tu metody Handy'ego-Schaefera, dzięki czemu nie musimy liczyć operatora $T^X(-\omega_K)$ dla każdego operatora X , a jedynie jeden operator M_K . Jeśli chcemy obliczyć momenty przejścia z kilkoma operatorami X , taka zamiana daje spore oszczędności.

Sprawdźmy teraz residuum dla $\omega = -\omega_K$ (odpowiadające energii de-ekscytacji). Z równań (W7-3) i (W7-4) wynika teraz, że jedynie człony zawierające $t_M^X(-\omega)$ mogą dać niezerowy wkład do tego residuum:

$$\begin{aligned} S_{XY}^{K0} &= \lim_{\omega \rightarrow \omega_K} (\omega + \omega_K) \langle \langle X; Y \rangle \rangle_\omega = \lim_{\omega \rightarrow -\omega_K} \left(- \sum_M \eta_M^Y \frac{\omega + \omega_K}{\omega + \omega_M} \xi_M^X + \right. \\ &+ \left. (\omega + \omega_K) \sum_M \eta_M^X t_M^Y(\omega) - \sum_{MN} F_{MN} \frac{\omega + \omega_K}{\omega + \omega_N} \xi_N^X t_M^Y(\omega) \right) = \\ &= -\eta_K^Y \xi_K^X - \sum_M F_{MK} \xi_K^X t_M^Y(\omega_K) = - \underbrace{(\eta_K^Y + \sum_M F_{MK} t_M^Y(\omega_K))}_{T_Y^{0K}} \underbrace{\xi_K^X}_{T_X^{K0}} = \\ &= -T_Y^{0K} T_X^{K0} \end{aligned}$$

Zauważmy, że obecnie momenty przejścia lewo- i prawostronne są różne, wobec tego mamy:

$$S_{XY}^{K0} \neq -(S_{XY}^{0K})^*.$$

Tę wadę można usunąć startując z symetryzowanej wersji $\langle \langle X; Y \rangle \rangle_\omega$. Dostaniemy wtedy symetryzowaną wersję macierzy przejścia:

$$S_{XY, sym}^{0K} = \frac{1}{2} (T_X^{0K} T_Y^{K0} + (T_Y^{0K} T_X^{K0})^*)$$

która spełnia zależność (W7-1).

3 Intensywność rozmiarowa momentów przejścia LR–CC

Momenty przejścia LR–CC zachowują się prawidłowo w granicy nieoddziałujących układów (są intensywne rozmiarowo, p. strona 40). Łatwo to

sprawdzić, używając tej samej techniki, którą stosowaliśmy do udowodnienia intensywności rozmiarowej energii wzbudzeń EOM-CC. *Energie wzbudzeń EOM-CC i LR-CC są identyczne, ponieważ diagonalizujemy efektywnie tą samą macierz (jakobian). Prawostronne wektory własne EOM-CC różnią się od prawostronnych wektorów LR-CC, ponieważ zawierają wkład do wyznacznika odniesienia.* Dla nieoddziałujących cząsteczek mamy $H = H_A + H_B$ i $T = T_A + T_B$. Niech $\mathbf{A}_{A,A}$ oznacza jakobian dla cząsteczki A, a \mathbf{L}_A oraz \mathbf{R}_A – lewo- i prawostronne wektory własne $\mathbf{A}_{A,A}$. Jeśli podprzestrzeń Focka $F(M, N)$ dla N elektronów podzielimy na wyznaczniki zawierające wyłącznie spinorbitale z cząsteczki A lub B oraz wyznaczniki mieszane, to jakobian będzie miał postać:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \mathbf{A}_{A,A} & 0 & \mathbf{A}_{A,AB} \\ 0 & \mathbf{A}_{B,B} & \mathbf{A}_{B,AB} \\ 0 & 0 & \mathbf{A}_{AB,AB} \end{pmatrix}$$

Jak wiemy z algebry, taka postać całkowitego jakobianu \mathbf{A} gwarantuje, że wartości własne jakobianu dla cząsteczki A $\mathbf{A}_{A,A}$ są jednocześnie wartościami własnymi całkowitego jakobianu \mathbf{A} , a wektory prawostronne

$$\begin{pmatrix} \mathbf{R}_A \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

są wektorami własnymi całkowitego jakobianu. Natomiast wektory lewostronne jakobianu mają postać

$$\begin{pmatrix} \mathbf{L}_A & 0 & \mathbf{L}_{AB} \end{pmatrix}$$

czyli człon mieszany AB nie znika. Uzasadnienie tego faktu można znaleźć w pracy Stantona cytowanej na końcu tego rozdziału lub w skróconej formie poniżej (jest ono analogiczne do wyprowadzenia dla Λ).

Analiza zachowania asymptotycznego operatora Λ oraz operatora $T^X(-\omega)$ (p. Dodatek 1, str. 79) daje:

$$\begin{aligned} \Lambda &= \Lambda_A + \Lambda_B + \Lambda_{AB} \\ T^X(-\omega) &= T_A^X(-\omega) + T_B^X(-\omega) \end{aligned}$$

Sprawdźmy teraz momenty przejścia w teorii LR-CC. Rozpatrujemy stan wzbudzony lokalnie na A, co znaczy, że żaden ze spinorbitali zajętych z cząsteczki B w wyznaczniku odniesienia ($|0\rangle = |0_A 0_B\rangle$) nie został wzbudzony, co oznaczamy symbolicznie przez $\langle L_A 0_B |$ dla wektora własnego lewostronnego i $|R_A 0_B\rangle$ dla wektora własnego prawostronnego.

$$T_Y^{K0} = \langle (L_A 0_B + L_{AB}) | e^{-T_A - T_B} (Y_A + Y_B) e^{T_A + T_B} | 0_A 0_B \rangle = a + b$$

$$\begin{aligned}
a &= (\text{można napisać: } e^{T_A+T_B} = e^{T_A}e^{T_B}, \text{ bo operatory wzbudzeń } T_A \text{ i } T_B \text{ komutują}) \\
&= \langle L_A 0_B | e^{-T_A} e^{-T_B} Y_A e^{T_A} e^{T_B} | 0_A 0_B \rangle + \\
&+ \langle L_A 0_B | e^{-T_A} e^{-T_B} Y_B e^{T_A} e^{T_B} | 0_A 0_B \rangle = \\
&(\text{zachodzi: } [Y_A, e^{T_B}] = 0 \text{ i } [e^{-T_A}, Y_B] = 0) \\
&= \langle L_A 0_B | e^{-T_A} Y_A e^{T_A} e^{-T_B} e^{T_B} | 0_A 0_B \rangle + \\
&+ \langle L_A 0_B | e^{-T_B} Y_B e^{-T_A} e^{T_A} e^{T_B} | 0_A 0_B \rangle = \\
&= \langle L_A 0_B | e^{-T_A} Y_A e^{T_A} | 0_A 0_B \rangle + \\
&+ \langle L_A 0_B | e^{-T_B} Y_B e^{T_B} | 0_A 0_B \rangle = \\
&= \langle L_A | e^{-T_A} Y_A e^{T_A} | 0_A \rangle + \langle L_A | 0_A \rangle \langle 0_B | e^{-T_B} Y_B e^{T_B} | 0_B \rangle = \\
&= \langle L_A | e^{-T_A} Y_A e^{T_A} | 0_A \rangle
\end{aligned}$$

Natomiast drugi składnik:

$$b = \langle L_{AB} | e^{-T_A} Y_A e^{T_A} | 0_A 0_B \rangle + \langle L_{AB} | e^{-T_B} Y_B e^{T_B} | 0_A 0_B \rangle = 0,$$

ponieważ np. dla członu pierwszego powyżej mamy co najmniej jeden operator deeksytacji na B , który daje anihilację z $|0_B\rangle$ i *vice versa*. Prawostronny moment przejścia jest więc intensywny rozmiarowo.

Rozpatrzmy teraz moment lewostronny.

$$\begin{aligned}
T_X^{0K} &= \langle 0_A 0_B | (1 + \Lambda_A + \Lambda_B + \Lambda_{AB}) e^{-T_A - T_B} [X_A + X_B, R_A] e^{T_A + T_B} | 0_A 0_B \rangle + \\
&+ \langle 0_A 0_B | (1 + \Lambda_A + \Lambda_B + \Lambda_{AB}) e^{-T_A - T_B} [[H_A + H_B, R_A], T_A^X(-\omega) + T_B^X(-\omega)] e^{T_A + T_B} | 0_A 0_B \rangle = \\
&(\text{ponieważ zachodzi: } [H_B, R_A] = 0 \text{ i } [X_B, R_A] = 0, \text{ itp.}) \\
&= \langle 0_A 0_B | (1 + \Lambda_A + \Lambda_B + \Lambda_{AB}) e^{-T_A} e^{-T_B} [X_A, R_A] e^{T_A} e^{T_B} | 0_A 0_B \rangle + \\
&+ \langle 0_A 0_B | (1 + \Lambda_A + \Lambda_B + \Lambda_{AB}) e^{-T_A} e^{-T_B} [[H_A, R_A], T_A^X(-\omega)] e^{T_A} e^{T_B} | 0_A 0_B \rangle = \\
&= \langle 0_A 0_B | (1 + \Lambda_A + \Lambda_B + \Lambda_{AB}) e^{-T_A} [X_A, R_A] e^{T_A} e^{-T_B} e^{T_B} | 0_A 0_B \rangle + \\
&+ \langle 0_A 0_B | (1 + \Lambda_A + \Lambda_B + \Lambda_{AB}) e^{-T_A} [[H_A, R_A], T_A^X(-\omega)] e^{T_A} e^{-T_B} e^{T_B} | 0_A 0_B \rangle = \\
&= \langle 0_A 0_B | (1 + \Lambda_A + \Lambda_B + \Lambda_{AB}) e^{-T_A} [X_A, R_A] e^{T_A} | 0_A 0_B \rangle + \\
&+ \langle 0_A 0_B | (1 + \Lambda_A + \Lambda_B + \Lambda_{AB}) e^{-T_A} [[H_A, R_A], T_A^X(-\omega)] e^{T_A} | 0_A 0_B \rangle = \\
&= \langle 0_A 0_B | (1 + \Lambda_A) e^{-T_A} [X_A, R_A] e^{T_A} | 0_A 0_B \rangle + \\
&+ \langle 0_A 0_B | (\Lambda_B + \Lambda_{AB}) e^{-T_A} [X_A, R_A] e^{T_A} | 0_A 0_B \rangle + \\
&+ \langle 0_A 0_B | (1 + \Lambda_A) e^{-T_A} [[H_A, R_A], T_A^X(-\omega)] e^{T_A} | 0_A 0_B \rangle + \\
&+ \langle 0_A 0_B | (\Lambda_B + \Lambda_{AB}) e^{-T_A} [[H_A, R_A], T_A^X(-\omega)] e^{T_A} | 0_A 0_B \rangle = \\
&= \langle 0_A | (1 + \Lambda_A) e^{-T_A} [X_A, R_A] e^{T_A} | 0_A \rangle + 0 + \\
&+ \langle 0_A | (1 + \Lambda_A) e^{-T_A} [[H_A, R_A], T_A^X(-\omega)] e^{T_A} | 0_A \rangle + 0.
\end{aligned}$$

Zerowanie członów 2. i 4. zachodzi, ponieważ operator Λ_{AB} (oraz oczywiście Λ_B) zawiera co najmniej jeden operator anihilacji cząstki na B lub co najmniej jeden operator kreacji dziury na B , które to w działaniu na próżnię Fermiego dla B dają zero. Pozostałe człony dają prawostronny moment

przejścia dla cząsteczki A. Moment lewostronny metody LR-CC jest więc również intensywny rozmiarowo.

Interesujące może być porównanie momentów przejścia LR-CC i EOM-CC. Okazuje się, że momenty prawostronne są identyczne. Moment przejścia lewostronny EOM-CC wyraża się wzorem:

$$T_X^{0K}(EOM) = \langle 0 | (1 + \Lambda) e^{-T} X R_K^{\text{EOM}} e^T | 0 \rangle$$

Różnice są więc następujące: a) brak członu z podwójnym komutatorem, b) brak komutatora w pierwszym członie ($X R_K$ zamiast $[X, R_K]$), c) R_K^{EOM} zawiera wkład od wyznacznika referencyjnego. Nie będziemy tu przeprowadzać szczegółowej analizy lewostronnego momentu przejścia EOM-CC, warto tylko zauważyć, że z powodu braku komutatora dostajemy m.in. człon $X_B R_A$ (pomijamy teraz numer stanu K zamieniając go na ogólne oznaczenie A , co oznacza wzbudzenie lokalne dla cząsteczki A w układzie AB). Ten człon daje niezerowy wkład z operatorem deekscytacji Λ_{AB} !

Dodatek 1 – zachowanie asymptotyczne mnożników Lagrange’a zerowego rzędu i amplitud pierwszego rzędu

W definicji lewostronnego momentu przejścia występuje także operator deekscytacji Λ oraz amplituda pierwszego rzędu $T^X(-\omega)$, trzeba więc sprawdzić, jak się te operatory zachowują dla układu AB złożonego z nieoddziałujących cząsteczek A i B. Operator Λ znajdujemy z równania

$$\langle 0 | \Lambda e^{-T} [H, \tau_\mu] e^T | 0 \rangle = -\langle 0 | e^{-T} [H, \tau_\mu] e^T | 0 \rangle$$

Oznaczmy prawą stronę przez η_μ . Okazuje się, że jeśli weźmiemy τ_{μ_A} , to otrzymamy η_{μ_A} dla dimeru AB równe $(\eta_{\mu_A})_A$ – dla monomeru:

$$\begin{aligned} \eta_{\mu_A} &= -\langle 0_A 0_B | e^{-T_A - T_B} [H_A + H_B, \tau_{\mu_A}] e^{T_A + T_B} 0_A 0_B \rangle = (\text{bo } [H_B, \tau_{\mu_A}] = 0) \\ &= -\langle 0_A 0_B | e^{-T_A} e^{-T_B} [H_A, \tau_{\mu_A}] e^{T_A} e^{T_B} 0_A 0_B \rangle = \\ &(\text{bo } [e^{T_B}, T_A] = 0, \text{ więc można przesunąć } e^{T_B} \text{ w lewo}) \\ &= -\langle 0_A 0_B | e^{-T_A} e^{-T_B} e^{T_B} [H_A, \tau_{\mu_A}] e^{T_A} 0_A 0_B \rangle = \\ &= -\langle 0_A | e^{-T_A} [H_A, \tau_{\mu_A}] e^{T_A} 0_A \rangle = (\eta_{\mu_A})_A \end{aligned}$$

Natomiast jeśli podstawimy $\tau_{\mu_{AB}}$, to dostaniemy:

$$\eta_{\mu_{AB}} = -\langle 0_A 0_B | e^{-T_A - T_B} [H_A + H_B, \tau_{\mu_{AB}}] e^{T_A + T_B} 0_A 0_B \rangle = 0$$

Dzieje się tak dlatego, że wielkość $[H_A, \tau_{\mu_{AB}}]$ zawiera co najmniej jeden operator kreacji cząstki z B lub co najmniej jeden operator anihilacji dziury

z B, które w działaniu na $\langle 0_B |$ dadzą zero (np. $\langle 0_B | X_j = \langle X_j^\dagger | 0_B \rangle = 0$). W rezultacie otrzymujemy $\boldsymbol{\eta}_{AB} = 0$.

Operator Λ można podzielić na część zawierającą wyłącznie deeksytacje na A (Λ_A), wyłącznie deeksytacje na B (Λ_B), oraz część mieszaną (Λ_{AB}).

$$\begin{pmatrix} \Lambda_A & \Lambda_B & \Lambda_{AB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{A}_{A,A} & 0 & \mathbf{A}_{A,AB} \\ 0 & \mathbf{A}_{B,B} & \mathbf{A}_{B,AB} \\ 0 & 0 & \mathbf{A}_{AB,AB} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\eta}_A & \boldsymbol{\eta}_B & 0 \end{pmatrix}$$

Po przemnożeniu otrzymujemy układ trzech równań:

$$\begin{aligned} \Lambda_A \mathbf{A}_{A,A} &= \boldsymbol{\eta}_A \\ \Lambda_B \mathbf{A}_{B,B} &= \boldsymbol{\eta}_B \\ \Lambda_A \mathbf{A}_{A,AB} + \Lambda_B \mathbf{A}_{B,AB} + \Lambda_{AB} \mathbf{A}_{AB,AB} &= 0 \end{aligned}$$

skąd wynika, że Λ_{AB} nie znika dla metody CC. Może to potencjalnie sprawiać problemy z intensywnością rozmiarową (i, jak wiemy, sprawia je w metodzie EOM-CC).

Operator $T^X(-\omega)$ otrzymujemy z równania

$$\mathbf{A}(-\omega) \mathbf{t}^X + \boldsymbol{\xi}^X = 0$$

gdzie $\xi_\mu^X = \langle \mu | e^{-T} X e^T | 0 \rangle$. Jeśli za μ podstawić wyznacznik, wzbudzony lokalnie na A, to otrzymamy element $\xi_{\mu_A}^X$ dla dimeru identyczny z odpowiednim elementem wektora $\boldsymbol{\xi}^X$ dla monomeru A. Natomiast

$$\xi_{\mu_{AB}}^X = \langle \mu_{AB} | e^{-T_A - T_B} (X_A + X_B) e^{T_A + T_B} | 0_A 0_B \rangle = 0.$$

W rezultacie $T^X(-\omega)$ dla układu AB otrzymujemy z równania:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A}_{A,A}(-\omega) & 0 & \mathbf{A}_{A,AB}(-\omega) \\ 0 & \mathbf{A}_{B,B}(-\omega) & \mathbf{A}_{B,AB}(-\omega) \\ 0 & 0 & \mathbf{A}_{AB,AB}(-\omega) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{t}_A^X \\ \mathbf{t}_B^X \\ \mathbf{t}_{AB}^X \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \boldsymbol{\xi}_A \\ \boldsymbol{\xi}_B \\ 0 \end{pmatrix}$$

Po przemnożeniu otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{A,A}(-\omega) \mathbf{t}_A^X + \mathbf{A}_{A,AB}(-\omega) \mathbf{t}_{AB}^X &= -\boldsymbol{\xi}_A^X \\ \mathbf{A}_{B,B}(-\omega) \mathbf{t}_B^X + \mathbf{A}_{B,AB}(-\omega) \mathbf{t}_{AB}^X &= -\boldsymbol{\xi}_B^X \\ \mathbf{A}_{AB,AB}(-\omega) \mathbf{t}_{AB}^X &= 0 \end{aligned}$$

Z ostatniego równania powyżej dostajemy $\mathbf{t}_{AB}^X = 0$. Podstawiając ten wynik do dwóch pierwszych równań dostajemy, że \mathbf{t}_A^X dla układu AB jest identyczne z odpowiednią wielkością dla monomeru. W rezultacie dostajemy $T^X(-\omega) = T_A^X(-\omega) + T_B^X(-\omega)$.

Literatura:

1. O. Christiansen, P. Jørgensen, C. Hättig, *Response Functions from Fourier Component Variational Perturbation Theory Applied to a Time-Averaged Quasienergy*, J. Int. Quantum Chem., **68**, 1 (1998).
2. H. Koch, R. Kobayashi, A. Sanchez de Merás, and P. Jørgensen, *Calculation of size-intensive transition moments from the coupled cluster singles and doubles linear response functions*, J. Chem. Phys. **100**, 4393 (1994).
3. H. Koch and P. Jørgensen, *Coupled cluster response functions*, J. Chem. Phys. **93**, 3333 (1990).
4. T. B. Pedersen and H. Koch, *Coupled cluster response functions revisited*, J. Chem. Phys. **106**, 8059 (1997).
5. O. Christiansen, A. Halkier, H. Koch, P. Jørgensen, and T. Helgaker, *Integral-direct coupled cluster calculations of frequency-dependent polarizabilities, transition probabilities and excited-state properties*, J. Chem. Phys. **108**, 2801 (1998).
6. J. Stanton, *Separability properties of reduced and effective density matrices in the equation-of-motion coupled cluster method*, J. Chem. Phys. **101**, 8928 (1994).

Wykład 7 $\frac{1}{2}$

1 Moment przejścia między stanami wzbudzonymi – przypadek dokładnej funkcji falowej

Dla dokładnych funkcji falowych znajdujemy moment przejścia między stanami K i N pod wpływem operatora X jako $T_X^{KN} = \langle \Psi_K | X \Psi_N \rangle$. Jeśli $K = N$, to wzór ten daje nam własności pierwszego rzędu dla stanu wzbudzonego.

Rozpatrzmy, jak są związane momenty przejścia T_X^{KN} z funkcjami odpowiedzi.

Dokładną kwadratową funkcję odpowiedzi można przedstawić w postaci sumy po stanach:

$$\langle \langle X; Y, Z \rangle \rangle_{\omega_Y, \omega_Z} = P_{XYZ} \sum_{K=1} \sum_{N=1} \frac{\langle \Psi_0 | Y \Psi_K \rangle \langle \Psi_K | X_o \Psi_N \rangle \langle \Psi_N | Z \Psi_0 \rangle}{(\omega_K + \omega_Y)(\omega_N - \omega_Z)},$$

gdzie $X_o = X - \langle \Psi_0 | X \Psi_0 \rangle$,

a P_{XYZ} daje 6 możliwych permutacji par (X, ω_X) , (Y, ω_Y) , (Z, ω_Z) (pamiętamy, że $\omega_X = -\omega_Y - \omega_Z$). Obliczmy następujące residuum dla $\langle \langle X; Y, Z \rangle \rangle_{\omega_Y, \omega_Z}$ jako funkcję częstości ω_Y i ω_Z ,

$$\begin{aligned} & \lim_{\omega_Y \rightarrow -\omega_L} (\omega_L + \omega_Y) \lim_{\omega_Z \rightarrow \omega_M} (\omega_M - \omega_Z) \langle \langle X; Y, Z \rangle \rangle_{\omega_Y, \omega_Z} = \\ & = \underbrace{\langle \Psi_0 | Y \Psi_L \rangle}_{T_Y^{0L}} \underbrace{\langle \Psi_L | X_o \Psi_M \rangle}_{T_X^{LM} - \delta_{LM} \langle \Psi_0 | X \Psi_0 \rangle} \underbrace{\langle \Psi_M | Z \Psi_0 \rangle}_{T_Z^{M0}} = \\ & = T_Y^{0L} (T_X^{LM} - \delta_{LM} \langle X \rangle) T_Z^{M0} \end{aligned}$$

Dla dokładnych funkcji falowych można więc wyodrębnić moment przejścia między stanami wzbudzonymi L i M z residuum kwadratowej funkcji odpowiedzi dla $\omega_Y = -\omega_L$ i $\omega_Z = \omega_M$ (pierwsza częstość równa energii deekscytacji stanu wyjściowego, a druga częstość – energii wzbudzenia do stanu końcowego).

2 Moment przejścia między stanami wzbudzonymi – przypadek funkcji falowej CC

W teorii odpowiedzi CC otrzymujemy kwadratowe funkcje odpowiedzi z trzeciej pochodnej lagrangianu (uśrednionego po okresie) po parametrach zaburzenia. Znajdźmy najpierw lagrangian 3. rzędu zależny od czasu. Otrzymujemy go podstawiając rozwinięcie operatora $T(t)$ i $\Lambda(t)$ na rzędy

zaburzenia $V(t)$ do lagrangianu i grupując człony 3. rzędu. Zapiszmy najpierw lagrangian CC (w nieco skróconej, aczkolwiek zupełnie równoważnej postaci w porównaniu z W6):

$$L(t) = \langle 0|(1 + \Lambda(t))e^{-T(t)}(H + V(t) - i\frac{\partial}{\partial t})e^{T(t)}|0\rangle.$$

Postawiamy do tego wzoru $T(t) = T^{(0)} + T^{(1)}(t) + \dots$ i $\Lambda(t) = \Lambda^{(0)} + \Lambda^{(1)}(t) + \dots$. Skorzystamy od razu z reguł $2n+1/2n+2$, czyli będziemy pomijać amplitudy i mnożniki Lagrange'a powyżej rzędu pierwszego. Zauważmy, że dla $L^{(3)}(t)$ po raz pierwszy będziemy potrzebować mnożników Lagrange'a 1. rzędu.

$$\begin{aligned} L^{(3)}(t) = & \langle 0|(1 + \Lambda^{(0)})e^{-T^{(0)}} \left\{ \frac{1}{2}[[V(t), T^{(1)}(t)], T^{(1)}(t)] + \right. \\ & + \frac{1}{6}[[[H, T^{(1)}(t)], T^{(1)}(t)], T^{(1)}(t)] \left. \right\} e^{T^{(0)}}|0\rangle + \\ & + \langle 0|\Lambda^{(1)}(t)e^{-T^{(0)}} \left\{ [V(t), T^{(1)}(t)] + \frac{1}{2}[[H, T^{(1)}(t)], T^{(1)}(t)] \right\} e^{T^{(0)}}|0\rangle. \end{aligned}$$

Współczynniki $\frac{1}{2}$ i $\frac{1}{6}$ biorą się z rozwinięcia komutatorowego $e^{-T(t)}H(t)e^{T(t)}$. Do powyższego wzoru podstawiamy następnie rozwinięcia $V(t)$, $T^{(1)}(t)$ i $\Lambda^{(1)}(t)$ na składowe monochromatyczne, np.

$$T^{(1)}(t) = \sum_{k=-N}^N T^{(1)}(\omega_k)e^{-i\omega_k t},$$

oraz dokonujemy uśrednienia po najmniejszym wspólnym okresie, podobnie jak to robiliśmy dla lagrangianu 2. rzędu. Uśrednianie po okresie powoduje, że z trzech sum po częstościach zostaną nam dwie, a trzecią częstość znajdziemy z warunku na zerowanie się sumy częstości $\omega_k + \omega_l + \omega_m = 0$:

$$\begin{aligned} \{L^{(3)}\}_T = & \sum_{l=-N}^N \sum_{m=-N}^N \langle 0|(1 + \Lambda^{(0)})e^{-T^{(0)}} \left\{ \frac{1}{2}[[V_{\omega_k}, T^{(1)}(\omega_l)], T^{(1)}(\omega_m)] + \right. \\ & + \frac{1}{6}[[[H, T^{(1)}(\omega_k)], T^{(1)}(\omega_l)], T^{(1)}(\omega_m)] \left. \right\} e^{T^{(0)}}|0\rangle + \\ & + \langle 0|\Lambda^{(1)}(\omega_l)e^{-T^{(0)}} \left\{ [V_{\omega_k}, T^{(1)}(\omega_m)] + \frac{1}{2}[[H, T^{(1)}(\omega_k)], T^{(1)}(\omega_m)] \right\} e^{T^{(0)}}|0\rangle. \end{aligned}$$

Następnie musimy znaleźć trzecią pochodną $\{L^{(3)}\}_T$ po parametrach siły zaburzenia, wziętej dla $\left|_{\epsilon=0}$, która, jak wiemy z W6, jest równa kwadratowej

funkcji odpowiedzi:

$$\begin{aligned} \langle\langle X; Y, Z \rangle\rangle_{\omega_Y, \omega_Z} &= \frac{d^3\{L^{(3)}\}_T}{d\epsilon_X(\omega_X)d\epsilon_Y(\omega_Y)d\epsilon_Z(\omega_Z)} \Big|_{\epsilon=0} = \\ &= \langle 0 | (1 + \Lambda^{(0)}) e^{-T^{(0)}} \left\{ [[Y, T^X(\omega_X)], T^Z(\omega_Z)] + \right. \\ &+ \left. [[[H, T^X(\omega_X)], T^Y(\omega_Y)], T^Z(\omega_Z)] \right\} e^{T^{(0)}} | 0 \rangle + \\ &+ \langle 0 | \Lambda^Y(\omega_Y) e^{-T^{(0)}} \left\{ [X, T^Z(\omega_Z)] + [[H, T^X(\omega_X)], T^Z(\omega_Z)] \right\} e^{T^{(0)}} | 0 \rangle + \text{permutacje} \end{aligned}$$

„Permutacje” w powyższym równaniu oznaczają

1. dodatkowe dwie permutacje dla pierwszego składnika 1. nawiasu, czyli: $[[X, T^Y(\omega_Y)], T^Z(\omega_Z)]$ i $[[Z, T^X(\omega_X)], T^Y(\omega_Y)]$;
2. dodatkowych pięć permutacji dla pierwszego składnika 2. nawiasu, czyli: $\Lambda^Y(\omega_Y)[\bar{Z}, T^X(\omega_X)]$, $\Lambda^X(\omega_X)[\bar{Y}, T^Z(\omega_Z)]$, $\Lambda^X(\omega_X)[\bar{Z}, T^Y(\omega_Y)]$, $\Lambda^Z(\omega_Z)[\bar{X}, T^Y(\omega_Y)]$, oraz $\Lambda^Z(\omega_Z)[\bar{Y}, T^X(\omega_X)]$;
3. dodatkowe dwie permutacje dla drugiego składnika 2. nawiasu, czyli: $\Lambda^X(\omega_X)[[\bar{H}, T^Y(\omega_Y)], T^Z(\omega_Z)]$ i $\Lambda^Z(\omega_Z)[[\bar{H}, T^X(\omega_X)], T^Y(\omega_Y)]$,

gdzie kreska nad operatorem oznacza $\bar{X} = e^{-T^{(0)}} X e^{T^{(0)}}$.

Równanie to można zapisać w bardziej eleganckiej postaci, używając operatora P_{XYZ} :

$$\begin{aligned} \langle\langle X; Y, Z \rangle\rangle_{\omega_Y, \omega_Z} &= P_{XYZ} \langle 0 | (1 + \Lambda^{(0)}) e^{-T^{(0)}} \left\{ \frac{1}{2} [[Y, T^X(\omega_X)], T^Z(\omega_Z)] + \right. \\ &+ \frac{1}{6} [[[H, T^X(\omega_X)], T^Y(\omega_Y)], T^Z(\omega_Z)] \left. \right\} e^{T^{(0)}} | 0 \rangle + \\ &+ \langle 0 | \Lambda^Y(\omega_Y) e^{-T^{(0)}} \left\{ [X, T^Z(\omega_Z)] + \frac{1}{2} [[H, T^X(\omega_X)], T^Z(\omega_Z)] \right\} e^{T^{(0)}} | 0 \rangle \end{aligned}$$

Zachodzi zależność $[[A, B], C] = [[A, C], B] + [[C, B], A]$, więc jeśli $[C, B] = 0$ (np. $T^X(\omega_X)$ oraz $T^Z(\omega_Z)$), to $[[A, B], C] = [[A, C], B]$ (np. $[[H, T^X(\omega_X)], T^Z(\omega_Z)] = [[H, T^Z(\omega_Z)], T^X(\omega_X)]$), więc transpozycja (X, ω_X) i (Z, ω_Z) prowadzi do tego samego składnika.

Funkcja częstości $\langle\langle X; Y, Z \rangle\rangle_{\omega_Y, \omega_Z}$ ma bieguny w punktach, w których mają bieguny operatory $T^U(\omega_U)$ oraz $\Lambda^U(\omega_U)$ (U oznacza X , Y albo Z).

Przeanalizujemy równanie na $\Lambda^Y(\omega)$ w bazie funkcji własnych jakobianu:

$$\lambda_K^Y(\omega)(\omega_K + \omega) + \sum_N F_{KN} t_N^Y(\omega) + \eta_K^Y = 0$$

Widać stąd, że $\Lambda^Y(\omega)$ ma bieguny dla $\omega = -\omega_K$ (czyli dla energii deekscytacji). Z rozważań na W7 wynika, że $T^Z(\omega)$ ma bieguny dla $\omega = +\omega_N$ (czyli dla energii wzbudzenia). Przypomnijmy odpowiednie równanie:

$$(\omega_K - \omega) t_K^Z(\omega) + \xi_K^Z = 0$$

Z tych równań dostajemy, że

$$\lambda_K^Y(\omega) = -(\omega_K + \omega)^{-1} \left(\sum_N F_{KN} t_N^Y(\omega) + \eta_K^Y \right) \quad (\text{W7 1/2 1})$$

$$t_K^Z(\omega) = -(\omega_K - \omega)^{-1} \xi_K^Z \quad (\text{W7 1/2 2})$$

Zapiszmy operatory $\Lambda^Y(\omega_Y)$ oraz $T^Y(\omega_Y)$ w postaci rozwinięcia na funkcje własne jakobianu (odpowiednio lewo- i prawostronne):

$$\Lambda^Y(\omega_Y) = \sum_K \lambda_K^Y(\omega_Y) \tau_K^\dagger,$$

$$T^Z(\omega_Z) = \sum_N t_N^Z(\omega_Z) \tau_N,$$

gdzie $\tau_N |0\rangle = |R_N\rangle$

oraz $\langle 0 | \tau_N^\dagger = \langle 0 | L_N,$

czyli τ_N w działaniu na $|0\rangle$ produkuje prawostronny N -ty wektor własny jakobianu, a τ_N^\dagger w działaniu na $\langle 0|$ produkuje lewostronny N -ty wektor własny jakobianu.

Znajdźmy residuum kwadratowej funkcji odpowiedzi $\langle\langle X; Y, Z \rangle\rangle_{\omega_Y, \omega_Z}$ w $\omega_Y = -\omega_L$ i $\omega_Z = +\omega_M$ (od razu wypisujemy tylko te składniki, które mogą być różne od zera):

$$\begin{aligned} & \lim_{\omega_Y \rightarrow -\omega_L} (\omega_L + \omega_Y) \lim_{\omega_Z \rightarrow \omega_M} (\omega_M - \omega_Z) \langle\langle X; Y, Z \rangle\rangle_{\omega_Y, \omega_Z} = \\ & \lim_{\omega_Y \rightarrow -\omega_L} \lim_{\omega_Z \rightarrow \omega_M} \sum_{KN} \underbrace{(\omega_L + \omega_Y) \lambda_K^Y(\omega_Y)}_{\text{p. (W7 1/2 1)}} \underbrace{(\omega_M - \omega_Z) t_N^Z(\omega_Z)}_{\text{p. (W7 1/2 2)}} \times \\ & \times \langle 0 | \tau_K^\dagger e^{-T^{(0)}} \left\{ [X, \tau_N] + [[H, T^X(-\omega_Y - \omega_Z)], \tau_N] \right\} e^{T^{(0)}} |0\rangle = \\ & = \underbrace{\left[- \left(\sum_N F_{LN} t_N^Y(-\omega_L) + \eta_L^Y \right) \right]}_{-T_Y^{0L}} \underbrace{\left[-\xi_M^Z \right]}_{-T_Z^{M0}} \underbrace{\langle 0 | \tau_L^\dagger e^{-T^{(0)}} \left\{ [X, \tau_M] + [[H, T^X(\omega_L - \omega_M)], \tau_M] \right\} e^{T^{(0)}} |0\rangle}_{(T_X^{LM} - \delta_{LM} \langle X \rangle)} \end{aligned}$$

Wartość częstości dla operatora T^X ustaliliśmy następująco:

$$\omega_X = -\omega_Y - \omega_Z = -(-\omega_L) - \omega_M = \omega_L - \omega_M,$$

jest to więc różnica między energiami obu stanów wzbudzonych. Stąd otrzymujemy (po uwzględnieniu definicji τ_L^\dagger i τ_M) następujący wzór na moment przejścia między dwoma stanami wzbudzonymi ($L \neq M$) w teorii odpowiedzi sprzężonych klasterów:

$$T_X^{LM} = \langle 0 | L_L e^{-T^{(0)}} \left\{ [X, R_M] + [[H, T^X(\omega_L - \omega_M)], R_M] \right\} e^{T^{(0)}} |0\rangle.$$

Jeśli $L = M$, to otrzymany wzór pozwala na obliczenie własności pierwszego rzędu dla M -tego stanu wzbudzonego.

Porównajmy otrzymany wzór na moment przejścia z wzorem dla EOM-CC:

$$T_X^{LM}(\text{EOM}) = \langle 0 | L_L e^{-T^{(0)}} X R_M e^{T^{(0)}} | 0 \rangle.$$

Jak widać, brak tu a) członu $-R_M X$ z komutatora $[X, R_M]$ oraz b) podwójnego komutatora z H .

3 Słów kilka o projektowaniu optymalnych algorytmów obliczeniowych

Kluczową sprawą w projektowaniu optymalnych algorytmów obliczeniowych jest stosowanie wielkości pośrednich (*intermediates*). Bez nich czas obliczeń może być o kilka rzędów wielkości za duży! W dalszych rozważaniach pomijamy wszelkie prefaktory, np. te wynikające z symetrii amplitud itp.

Weźmy jeden składnik z kilku otrzymanych z członu $\langle \mu_2 | [[V_N, T_2], T_2] | 0 \rangle$, występującego w równaniach CCSD na amplitudy:

$$R_{ab}^{ij} = \sum_{kcld} (kc|ld) T_{ac}^{ik} T_{db}^{lj}.$$

W tym przypadku μ_2 równa się konkretnie Φ_{ij}^{ab} . Mamy w sumie $o^2 v^2$ wielkości R_{ab}^{ij} . Jeśli zaprogramujemy obliczenie wszystkich R_{ab}^{ij} na sposób *stupid, yet clear*, to dostaniemy taki algorytm:

```

open i
  open j
    open a
      open b
        open k
          open l
            open c
              open d
                 $R_{ab}^{ij} = +(kc|ld) T_{ac}^{ik} T_{db}^{lj}$ 
            close c
          close l
        close k
      close b
    close a
  close j
close i
close all loops

```

więc liczba potrzebnych operacji mnożenia i dodawania jest rzędu $o^4 v^4$.

Jeśli jednak napiszemy

$$R_{ab}^{ij} = \sum_{kc} T_{ac}^{ik} \sum_{ld} (kc|ld) T_{db}^{lj} = \tag{W7 1/2 3}$$

$$= \sum_{kc} T_{ac}^{ik} Q_{cb}^{kj}, \tag{W7 1/2 4}$$

to okaże się, że obliczenie wszystkich wielkości pośrednich Q_{cb}^{kj} to koszt rzędu o^3v^3 , podobnie jak koszt etapu 2. (równanie (W7 1/2 4)):

```

open k
  open j
    open c
      open b
        open l
          open d
             $Q_{cb}^{kj} = +(kc|ld)T_{db}^{lj}$ 
          close all loops
        close all loops
      close all loops
    close all loops
  close all loops
close all loops

```

Dzięki zastosowaniu wielkości pośredniej udało nam się zaoszczędzić:

$$\frac{o^4v^4}{o^3v^3} = ov$$

czyli ok. ov rzędów wielkości czasu obliczeń (np. jeśli $o = 10$ i $v = 100$, to obliczenie z wykorzystaniem pośrednich jest ok. 1000 razy szybsze).

Okazuje się, że w przypadku równań na amplitudy CCSD najdroższy składnik skaluje się jak o^2v^4 , a w przypadku CCSD(T) mamy skalowanie o^3v^4 .