Coupled Cluster módszer (CC)

$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle$, ahol $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \ldots$

$$\hat{T}_1 = \sum_{i,a} t_i^a a^+ i^-$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{(2!)^2}\sum_{ij,ab} t_{ij}^{ab} a^+ b^+ j^- i^-$$

$$\hat{T}_3 = \frac{1}{(3!)^2}\sum_{ijk,abc} t_{ijk}^{abc} a^+ b^+ c^+ k^- j^- i^-$$

$\vdots$

fontos, hogy a klaszter amplitudók normálrendezett operátorok és kommutálnak egymással.

$$t_{ij}^{ab} = -t_{ij}^{ba}, \quad t_{ijk}^{abc} = -t_{jik}^{abc}, \quad \text{stb.}\ldots$$

$$\Psi_{CC} = \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \ldots + \frac{\hat{T}_1^2}{2!} + \ldots + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^3}{3!} + \ldots + \frac{\hat{T}_2^2}{2} + \hat{T}_2\frac{\hat{T}_1^2}{2} + \hat{T}_1\hat{T}_3 + \ldots\right)|\Phi_0\rangle$$

$$\Psi_{FCI} = (1 + \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \ldots)|\Phi_0\rangle$$

$\hat{C}_1 = \hat{T}_1$

$\hat{C}_2 = \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2$

$\hat{C}_3 = \hat{T}_3 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^3}{3!}$

$\vdots$

$$\hat{C}_1 = \sum_{ai} c_i^a a^+ i^-$$

$$\hat{C}_2 = \sum_{a<b; i<j} c_{ij}^{ab} a^+ b^+ j^- i^-$$

stb.

- a CC hullámfv akkor is végtelen sor, ha megszorítjuk a gerjesztési szinteket $\Longrightarrow$ CCSD, CCSDT, CCSDTQ, ...

- CC egyenletek

$$\hat{H}\Psi_{CC} = E\Psi_{CC} \qquad / - \overbrace{\langle\Phi_0|\hat{H}|\Phi_0\rangle}^{E_{HF}}\Psi_{CC}$$

$$\hat{H}_N\Psi_{CC} = \Delta E\,\Psi_{CC} \qquad \Delta E = E - E_{HF}$$

$$\hat{H}_N e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle = \Delta E\, e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle \qquad e^{-\hat{T}}/$$

$$e^{-\hat{T}}\hat{H}_N e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle = \Delta E|\Phi_0\rangle$$

– hasonlósági transzformált Hamilton op. és a Baker – Campbell – Hausdorff formula

$$e^{-\hat{T}}\hat{H}_N e^{\hat{T}} \overset{\text{BCH-form.}}{=} \hat{H}_N + [\hat{H}_N,\hat{T}] + \frac{1}{2!}[[\hat{H}_N,\hat{T}],\hat{T}] + \frac{1}{3!}[[[\hat{H}_N,\hat{T}],\hat{T}],\hat{T}] +$$

$$\underbrace{\frac{1}{4!}[[[[\hat{H}_N,\hat{T}],\hat{T}],\hat{T}],\hat{T}] + \frac{1}{5!}[[\ldots}_{0}$$

azok a tagok, ahol legalább 1 kontrakció van a $\hat{H}_N$ és $\hat{T}$ között

$$[\hat{H}_N,\hat{T}] = \hat{H}_N\hat{T} - \hat{T}\hat{H}_N \overset{\text{Wick-t.}}{=} \{\hat{H}_N\hat{T}\} + \{\hat{H}_N\hat{T}\} - \{\hat{T}\hat{H}_N\} - \{\hat{T}\hat{H}_N\}$$

kiejtik egymást!

0, mert $a^+ q = 0$ és $i^- p^+ = 0$

normálrendezett op.

$$= \{\hat{H}_N\hat{T}\} = (\hat{H}_N\hat{T})_c\,,$$

hasonlóan $[[\hat{H}_N,\hat{T}],\hat{T}] = ((\hat{H}\hat{T})_c\hat{T})_c = (\hat{H}\hat{T}^2)_c$, (fontos, h. a $\hat{T}$ a $\hat{T}$-vel nem kontrahálódhat!) $\Leftarrow$ $a^+ i^- = 0$

$$[[[\hat{H}_N,\hat{T}],\hat{T}],\hat{T}] = (((\hat{H}_N\hat{T})_c T)_c T)_c = (\hat{H}_N\hat{T}^3)_c\,, \quad \text{stb...}$$

$$\Rightarrow e^{-\hat{T}}\hat{H}_N e^{\hat{T}} = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}(\hat{H}_N\hat{T}^n)_c$$

– mivel a $\hat{H}_N$-ban 4 db operátor van, maximálisan 4 db $\hat{T}$ op. csatolható hozzá $\Rightarrow$ a BCH sor csak 5 tagot tartalmaz

– a CC egyenletek

$$\hat{H}_N e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle = \Delta E e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle \Rightarrow (\hat{H}_N e^{\hat{T}})_c|\Phi_0\rangle = \Delta E|\Phi_0\rangle$$

$\langle\Phi_0|\cdot /$

$$\Delta E = \langle\Phi_0|(\hat{H}_N e^{\hat{T}})_c|\Phi_0\rangle$$

$\langle\Phi_i^a|\cdot /$

$$0 = \langle\Phi_i^a|(H_N e^{\hat{T}})_c|\Phi_0\rangle, \ \forall a,i\text{-re}$$

$$0 = \langle\Phi_{ij}^{ab}|(\hat{H}_N e^{\hat{T}})_c|\Phi_0\rangle, \ \forall (a,b),(i,j)\text{-re}$$

$\vdots$

egyenletek a $t_i^a, t_{ij}^{ab}, \ldots$ meghatározására

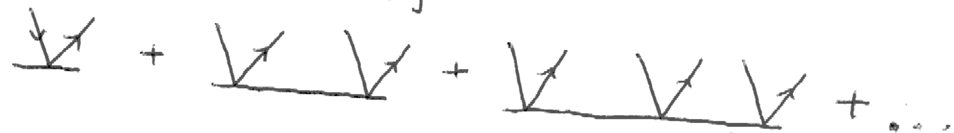
— Elvileg kereshetnénk a $\hat{T}$ amplitúdókat a variációs elvből:

$$E[\hat{T}] = \frac{\langle \Phi_0 | e^{\hat{T}^+} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | e^{\hat{T}^+} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle}$$

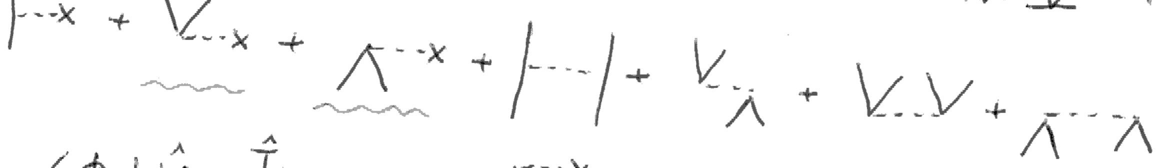
, de az exponenciálisokat kifejtve nem kapunk véges sorokat

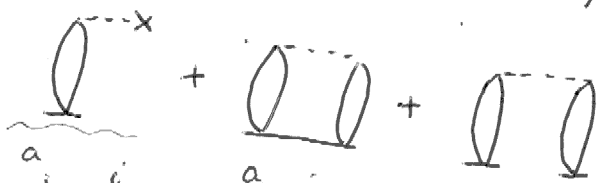
— CC diagramok

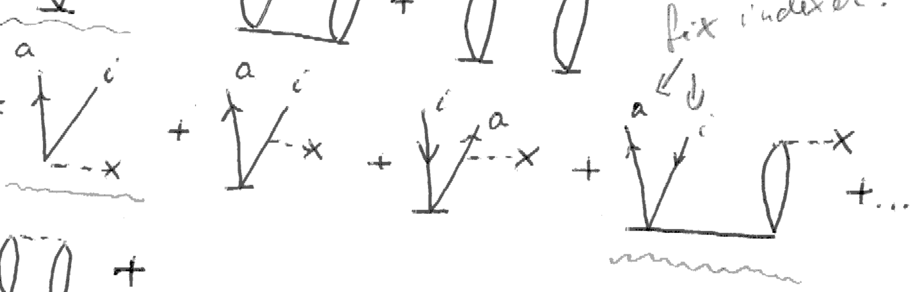
$$\hat{T} = \sum_{ai} t_i^a \{a^+ i\} + \frac{1}{4}\sum_{\substack{ab\\ij}} t_{ij}^{ab} \{a^+ b^+ j i\} + \frac{1}{(3!)^2}\sum_{\substack{abc\\ijk}} t_{ijk}^{abc} \{a^+ b^+ c^+ k j i\} + \dots$$

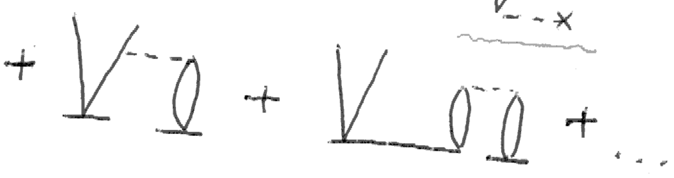
$=$  $+ \dots$

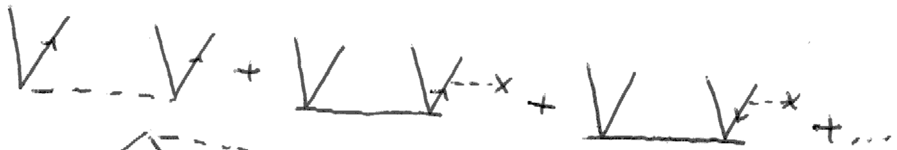
$e^{\hat{T}} = 1 +$ 

$\hat{H}_N =$ 

$\Delta E = \langle \Phi_0 | \hat{H}_N e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle_c =$ 

$0 = \langle \Phi_i^a | \hat{H}_N e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle_c =$ 

… +  + …

$0 = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H}_N e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle_c =$ 

… +  + …

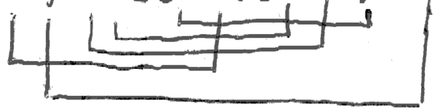
~~~~~ : HF kanonikus bázisban 0 értékűek!
~~~~~

– megjegyzések a diagram szabályokhoz

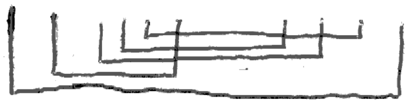
① a nem ekvivalens nyílt vonalak (7. szab.)

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{F}_N \hat{T}_2 | \Phi_0 \rangle \underset{\uparrow}{=} \frac{1}{4} f_q^p \, t_{i'j'}^{a'b'} \langle \Phi_0 | \{ i^+ j^+ b a \} \{ p^+ q \} \{ a'^+ b'^+ j' i' \} | \Phi_0 \rangle$$

Einstein konv.

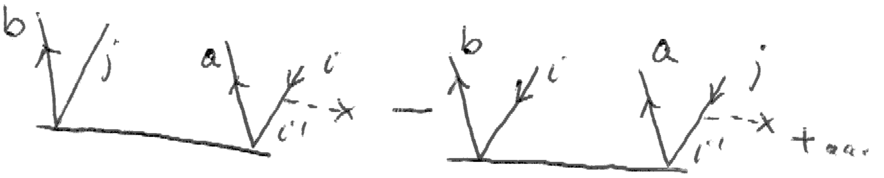


× 4-szer, mert a'↔b' és i'↔j' cseréi ua.-t adják



× 4-szer, mert =||=

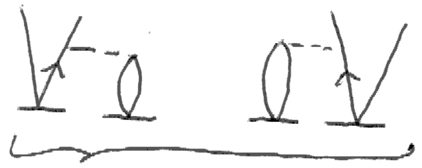
$$= \sum_{i'} f_i^{i'} t_{i'j}^{ab} - \sum_{i'} f_j^{i'} t_{i'i}^{ab} + \dots$$

=  + egyéb tagok

szabály: a <u>nem ekvivalens</u> nyílt vonalak indexeit az előjel követésével permutálni kell.

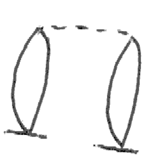
② ekvivalens vertexek: (8. szab.)

A Taylor-sor miatt a  szorzatnak van egy $\frac{1}{2}$-es együtthatója.

– ha nem ekvivalensek: pl. 

ezek közül elég az egyiket megtartani és elhagyni a feles szorzót

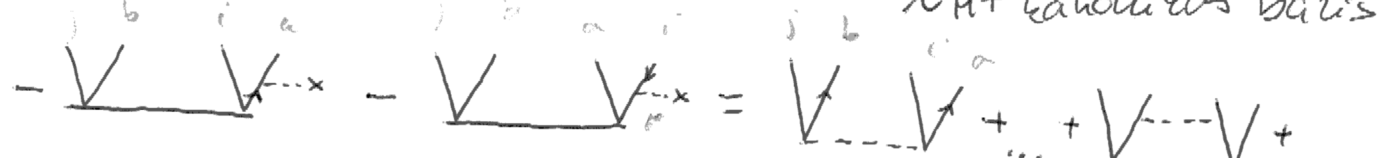
– ha ekvivalensek:

pl.:  az $\frac{1}{2}$-es szorzó megmarad

szabály: az ekvivalens vertexek: $\frac{1}{2}$-es szorzó

– Az amplitúdók meghatározása (CCD eset)

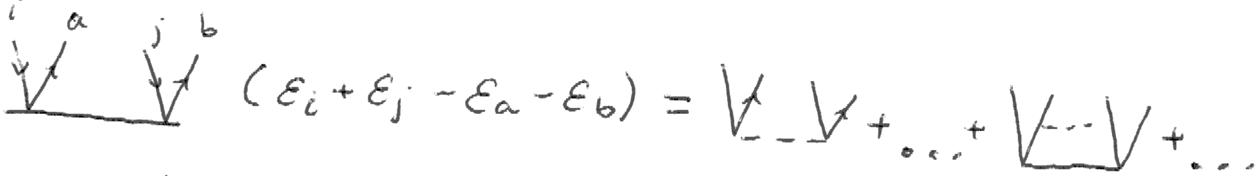
~HF kanonikus bázis



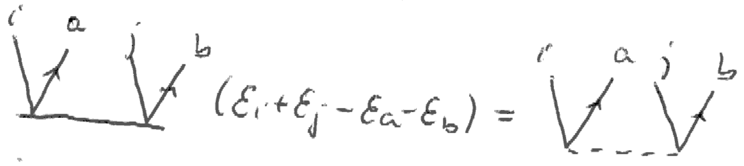
$\varepsilon_p = f_{pp}$

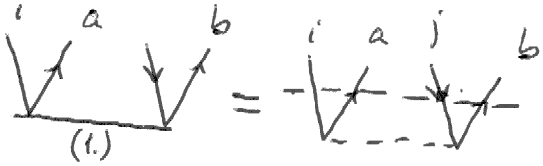
$$-t_{ij}^{ab}(\varepsilon_b+\varepsilon_a-\varepsilon_i-\varepsilon_j) = \langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat H_N e^{\hat T_2}|\Phi_0\rangle_c - \langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat F_N \hat T_2|\Phi_0\rangle$$

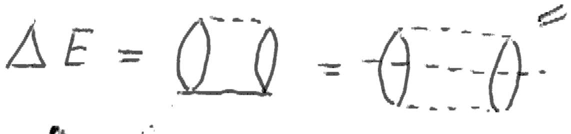
$$-\langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat F_N \hat T_2|\Phi_0\rangle_c$$ kanonikus bázis!



az algoritmus: 1. $t_{ij}^{ab}=0 \quad \forall (ab),(ij)$-re

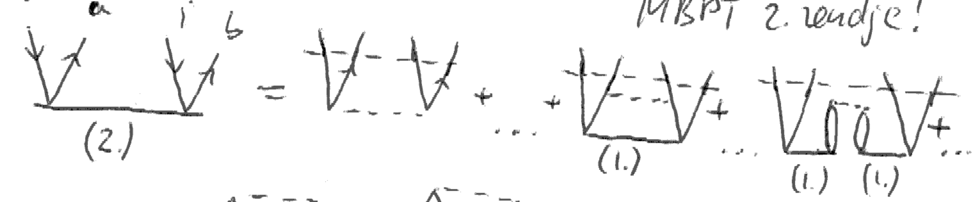


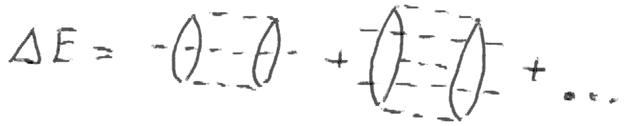




Az első lépés ⟹ megadja az energia az MBPT 2. rendje!

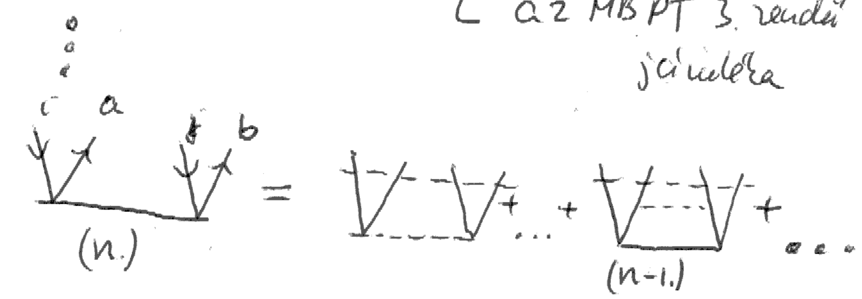
2.





↑ az MBPT 3. rendű járuléka

n.



- A $\hat{T}$ amplitúdókat meghatározó egyenletek connectedek, ezért szeparált alrendszerekre

$$T = \hat{T}_A + \hat{T}_B \, , \quad \Delta E = \Delta E_A + \Delta E_B$$

$$\Psi_{cc} = e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = e^{\hat{T}_A + \hat{T}_B} |\Phi_0^A \Phi_0^B\rangle = e^{\hat{T}_A} |\Phi_0^A\rangle e^{\hat{T}_B} |\Phi_0^B\rangle$$
$$= \Psi_{cc}^A \Psi_{cc}^B$$

- A CC módszer invariáns az occ.-occ. ill. a virt.-virt. forgatásokra

- A különböző levágási szintek skálázódása:

$CCSD \sim n^6$ (intermedierek, diagram faktorizációk)

$CCSDT \sim n^8$

$CCSDTQ \sim n^{10}$

$\vdots$

 $\sim$ a legdrágább tag a CCSD-ben

- A háromszoros ill. magasabb gerjesztéseket gyakran perturbatív közelítésekkel veszik figyelembe:

pl.: $CCSD(T) \sim n^7$ $\quad \hat{T}_3 \approx$ 

$CCSDT(Q) \sim n^9$

- Egydeterminánsos alapú megközelítés $\Longrightarrow$ ha nincs a hullámfv.-ben egy domináns determináns, akkor rosszul működik.