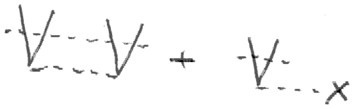
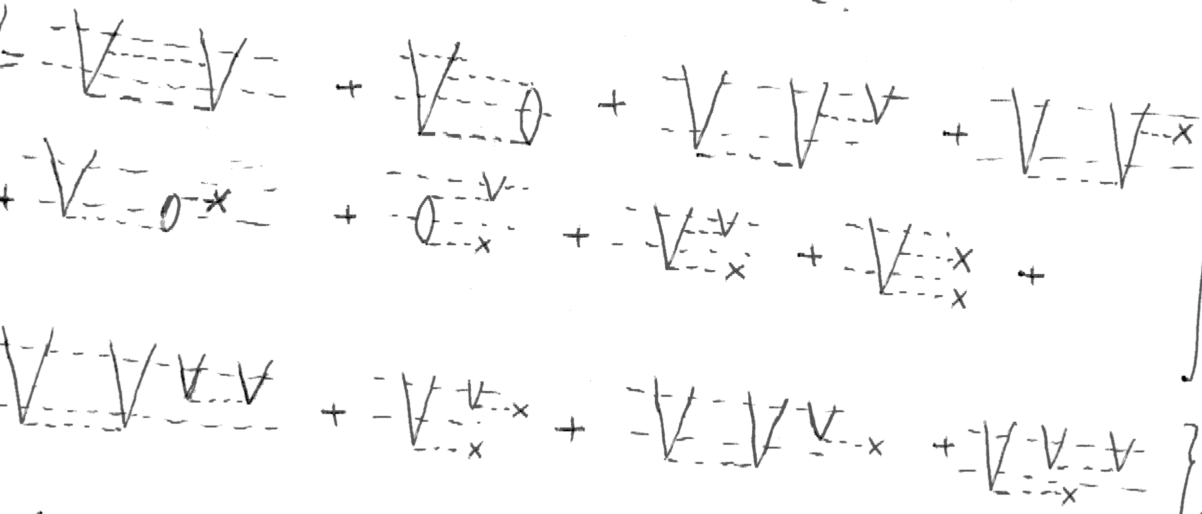
A MBPT és az exponenciális Ansatz

- $E^{(n)}_{MBPT} = \langle \Phi_0 | \hat{V} \underbrace{(\hat{R}\hat{V})^{n-1} | \Phi_0 \rangle}_{\Psi^{(n-1)}}{}_C$ ← csak „connected" tagokat tartalmaz

- $\Psi_{MBPT} = \sum_{n=0}^{\infty} (\hat{R}\hat{V})^n |\Phi_0\rangle_L$ ← csak „linked" tagokat tartalmaz:

nem tartalmaz olyan nem-connected tagokat, amelyek zártak.

$\Psi^{(1)} =$ 

$\Psi^{(2)} =$ 

connected tagok

disconnected, de liked tagok

(A $\langle \Phi_0 | \hat{V} | \Psi^{(2)} \rangle$ diagramok zártak
⇒ a $\Psi^{(2)}$ disconnected részeit az utolsó $\hat{V}$ összeköti, ezért az energia csak connected járulékokat tartalmaz!)

- Legyen r a disconnected járulékok száma!

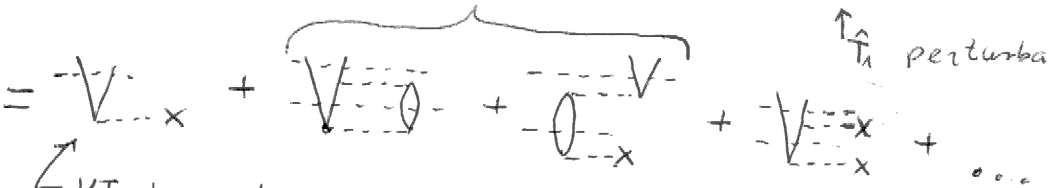
Összegyűjtve a connected Ψ_{MBPT} járulékokat $(r=1)$

$$\hat{T}|0\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} (\hat{R}\hat{V})^n |0\rangle_C$$

Ez tartalmaz 1x-es, 2x-es és magasabb gerjesztési szinteket: $\hat{T} = \sum_{m=1}^{N} \hat{T}_m$; $\hat{T}_m = \frac{1}{(m!)^2} \sum t_{i_1 i_2 \dots i_m}^{a_1 a_2 \dots a_m} \{\hat{a}_m^+ \dots \hat{a}_1^+ \hat{i}_1 \dots \hat{i}_m\}$

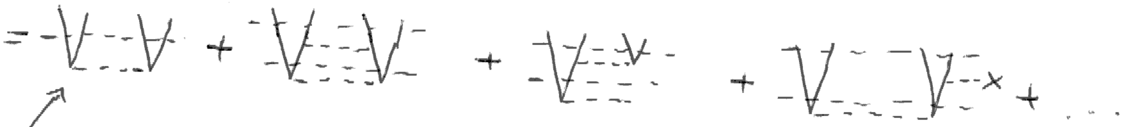
$\hat{T}_1|0\rangle = V = (\hat{T}_1^{(1)} + \hat{T}_1^{(2)} + \hat{T}_1^{(3)} + \dots)|0\rangle$

$\uparrow \hat{T}_1$ perturbatív rendekre felbontva



$\leftarrow$ HF kanonikus bázisban nulla $\Rightarrow$ másodrendű az első el nem tűnő járulék!

$\hat{T}_2|0\rangle =$

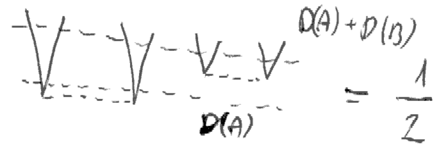


$\leftarrow$ Elsőrendű tag!

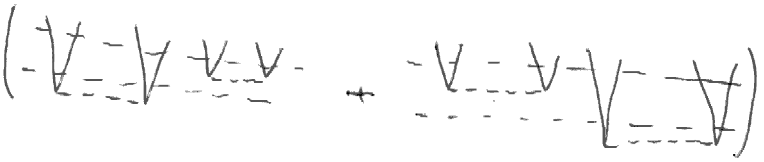
- Az $r=2$ tagok az $\frac{1}{2!}\hat{T}\hat{T}$ szorzatból kaphatóak meg:

$$\frac{1}{2}\hat{T}^2 = \frac{1}{2}\left(\sum_m \hat{T}_m\right)^2 = \frac{1}{2}\sum_m T_m^2 + \sum_{m>n}\hat{T}_m\hat{T}_n$$

pl.:

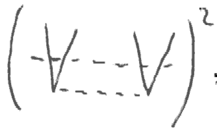


$D(A)+D(B)$, $D(A)$ $= \frac{1}{2}\Big($



$\Big)$

$= \frac{1}{2}\Big($



$\Big)^2 = \frac{1}{2}\left(T_2^{(1)}\right)^2$

$$\left(\sum_{A,B}\frac{1}{D(A)(D(A)+D(B))} = \frac{1}{2}\left[\sum_{A,B}\frac{1}{D(A)(D(A)+D(B))} + \frac{1}{D(B)(D(A)+D(B))}\right] = \frac{1}{2}\sum_{A,B}\frac{1}{D(A)D(B)}\right)$$

$\leftarrow$ csak a nevezőkre kell koncentrálni!

- Hasonlóan $r=3$-as tagok az $\frac{1}{3!}\hat{T}\hat{T}\hat{T}$ szorzatból adódnak:

$$\frac{1}{3!}\sum_{\substack{(A,B,C)\\ \text{permutációi}}}\sum_{A,B,C}\frac{1}{D(A)(D(A)+D(B))(D(A)+D(B)+D(C))} =$$

$$\frac{1}{3!}\sum_{A,B,C}\frac{1}{D(A)D(B)D(C)}$$

- Igazolható, h. $r=n$ esetben az $\frac{1}{n!}\hat{T}^n$ tagok jelennek meg $\Rightarrow$

$$\Psi_{MBPT} = \left(1+\hat{T}+\frac{1}{2}\hat{T}^2+\dots\right)|0\rangle = e^{\hat{T}}|0\rangle$$

Löwdin partíció

- Effektív Hamilton op.

$$\underline{\underline{H}}\,\underline{c} = E\underline{c} \qquad \underline{\underline{H}} \text{ itt } m\times m \text{ dimenziós mátrix}$$

$$\begin{pmatrix} \underline{\underline{H}}_{11} & \underline{\underline{H}}_{12} \\ \underline{\underline{H}}_{21} & \underline{\underline{H}}_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{c}_1 \\ \underline{c}_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \underline{c}_1 \\ \underline{c}_2 \end{pmatrix} \qquad \underline{\underline{H}}_{11} \; n\times n \text{ dimenziós}, \; n \leq m$$

$$\underline{\underline{H}}_{11}\cdot \underline{c}_1 + \underline{\underline{H}}_{12}\cdot \underline{c}_2 = E\underline{c}_1$$

$$\underline{\underline{H}}_{21}\cdot \underline{c}_1 + \underline{\underline{H}}_{22}\cdot c_2 = E c_2 \Longrightarrow (\underline{\underline{H}}_{22} - E)\underline{c}_2 = -\underline{\underline{H}}_{21}\cdot\underline{c}_1$$

$$\underline{c}_2 = -(\underline{\underline{H}}_{22} - E)^{-1}\underline{\underline{H}}_{21}\cdot\underline{c}_1$$

$$\underbrace{\left[\underline{\underline{H}}_{11} - \underline{\underline{H}}_{12}\cdot(\underline{\underline{H}}_{22}-E)^{-1}\underline{\underline{H}}_{21}\right]}_{\underline{\underline{H}}_{eff}}\underline{c}_1 = E\underline{c}_1$$

$\underline{\underline{H}}_{eff}$ ($n\times n$-es mátrix)

pszeudo-sajátérték egyenlet:

$$\underline{\underline{H}}_{eff}\,\underline{c}_1 = E\underline{c}_1$$

- Epstein–Nesbet partíció

Legyen $n=1$

$$E = H_{11} - \sum_{\substack{jk \\ (j,k\neq 1)}} \underline{\underline{H}}_{1j}\left[(\underline{\underline{H}}_{22} - E\underline{\underline{I}})^{-1}\right]_{jk}\underline{\underline{H}}_{k1}$$

közelítés: $(\underline{\underline{H}}_{22} - E)^{-1}_{jk} \cong \delta_{jk}(H_{jj} - H_{11})^{-1}$

$$E \cong H_{11} - \sum_{j(\neq 1)} \frac{H_{1j}H_{j1}}{H_{jj} - H_{11}}$$

- Olyan RS PT formula, ahol $(\underline{\underline{H}}_0)_{jk} = \delta_{jk}H_{jk}$ és a perturbációt az off-diagonális mátrixelemek adják.

A CCSD(T) módszer

- A jobb- és baloldali sajátvektorok

$$\hat{A}|v_i\rangle = \lambda_i |v_i\rangle \qquad (\hat{A} \text{ nem (feltétlenül) normál op.})$$

$$\langle u_i|\hat{A} = \kappa_i \langle u_i|$$

$$\langle u_j|\hat{A}|v_i\rangle = \lambda_i \langle u_j|v_i\rangle$$

$$\kappa_j \langle u_j|v_i\rangle = \lambda_i \langle u_j|v_i\rangle$$

$\Rightarrow$ vagy $\langle u_j|v_i\rangle \neq 0 \Rightarrow \lambda_i = \kappa_j$, vagy $\langle u_j|v_i\rangle = 0$

- Az $\langle u_j|$ és $|v_i\rangle$ vektorok biortogonális rendszert alkotnak:

$$\underline{\underline{A}}\,\underline{v}_i = \lambda_i \underline{v}_i \Rightarrow \underline{\underline{V}} = \begin{pmatrix} \underline{v}_1 & \underline{v}_2 & \dots & \underline{v}_n \end{pmatrix}$$

$$\underline{\underline{V}}^{-1} = \underline{\underline{U}} = \begin{pmatrix} \underline{u}_1 \\ \underline{u}_2 \\ \vdots \\ \underline{u}_n \end{pmatrix} \Rightarrow \underline{\underline{U}}\,\underline{\underline{V}} = \begin{pmatrix} 1 & & \emptyset \\ & 1 & \\ \emptyset & & 1 \end{pmatrix}$$

$$\langle u_j|v_i\rangle = \delta_{ij}$$

s.é. egyenlet mátrix alakban

$$\Downarrow$$

$$\underline{\underline{A}}\,\underline{\underline{V}} = \underline{\underline{A}}\,\underline{\underline{\Delta}} = \underline{\underline{\Delta}}\,\underline{\underline{A}}, \text{ ahol } \underline{\underline{\Delta}} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & & \emptyset \\ & \lambda_2 & & \\ & & \ddots & \\ \emptyset & & & \lambda_n \end{pmatrix}$$

$\times\ \underline{\underline{U}} = \underline{\underline{V}}^{-1}$ / $\Downarrow$

$$\underline{\underline{U}}\,\underline{\underline{A}}\,\underline{\underline{V}} = \underline{\underline{\Delta}} \Rightarrow \underline{\underline{U}}\,\underline{\underline{A}} = \underline{\underline{\Delta}}\,\underline{\underline{U}}$$

$\Rightarrow$ az $\underline{u}_j$ vektorok tényleg a baloldali s.v.-ok!

- Hasonlósági transzformáció és a spektrum

$$\left.\begin{aligned} &\hat{A}|v\rangle = \lambda|v\rangle \\ &\underbrace{\hat{U}\hat{A}\hat{U}^{-1}}_{\bar{A}}\underbrace{\hat{U}|v\rangle}_{|\bar{v}\rangle} = \lambda\,\hat{U}|v\rangle \end{aligned}\right\} \Rightarrow \bar{A}|\bar{v}\rangle = \lambda|\bar{v}\rangle$$

A hasonlósági tr. megtartja a spektrumot!

• A transzformált Hamilton op. baloldali s.é. problémája, a Λ egyenletek (64)

$$\underbrace{e^{-\hat T}\hat H e^{\hat T}}_{\bar H \Rightarrow (\hat H_N e^{\hat T})_c = \bar H_N}|0\rangle = E_{CCSD}|0\rangle$$

$$\langle 0|\hat{\mathcal{L}}\bar H = \langle 0|\hat{\mathcal{L}} E_{CCSD}$$

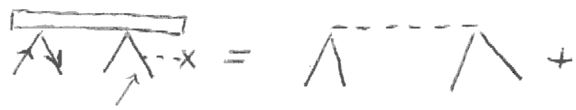
$$\hat{\mathcal{L}} = 1+\hat\Lambda = 1+\hat\Lambda_1+\hat\Lambda_2$$

$$\hat\Lambda_1 = \sum_{ai}\lambda_a^i\{\hat i^+\hat a^-\} =$$ 

$$\hat\Lambda_2 = \frac{1}{(2!)^2}\sum_{\substack{ab\\ ij}}\lambda_{ab}^{ij}\{i^+j^+b^-a^-\} =$$ 

$$\langle 0|\hat{\mathcal{L}}(\bar H_N-\Delta E_{CCSD})\hat Q = 0$$

↳ Λ egyenletek, $\hat Q$ az 1x-es és 2x-es gerjesztésekre vetít

– A Λ egyenletek megoldása hasonlít a CC egyenletek megoldására:
a legalacsonyabb rendben –  + többi tag

(két lehetséges orientáció)

$$= -\lambda_{ab}^{ij}(\varepsilon_a+\varepsilon_b-\varepsilon_i-\varepsilon_j)$$

$$\lambda_{ab}^{ij(1)} =$$  $$= \left(\hat T_2^{+(1)}\right)_{ab}^{ij}$$

⟹ a $\hat\Lambda$-t első rendben közelíthetjük $\hat T_2^+$-vel!

• A CC módszer, mint sajátérték probléma

$\hat Q\bar H|0\rangle = 0$ a CC egyenletek alakja

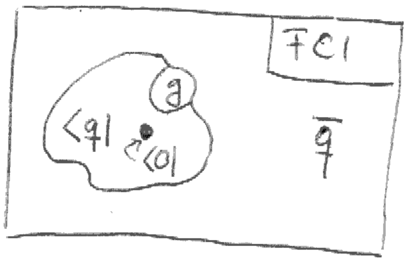
↑

$\langle q_1| = \langle {}^{a}_{i}|$

$\langle q_2|$ ⋮

⋮ $= \langle {}^{ab}_{ij}|$

$\langle q_n|$



$$\underline{\underline{\bar H}} = \left(\begin{array}{c|c|c} E_{CCSD} & \bar H_{0q} & \bar H_{0\bar q}\\ 0 & \bar H_{qq} & \bar H_{q\bar q}\\ \hline \bar H_{\bar q 0} & \bar H_{\bar q q} & \bar H_{\bar q\bar q}\end{array}\right)$$

– q altéren a s.é. problémát megoldva ⟹ CCSD

– A teljes téren m.o.-va ⟹ FCI

• $\bar{H}$ op. sajátértéke és a Löwdin partíció

J.F. Stanton Chem Phys Lett. 281, 130 (1997)

Mivel $\bar{H}$ nem szimmetrikus a jobb- és a baloldali sajátvektorokat is kezelni kell:

$$E_{FCI} \langle \underline{L} | \underline{R} \rangle = \langle \underline{L} | \bar{H} | \underline{R} \rangle + \langle 0 | \hat{\underline{L}} \bar{H} | \bar{q} \rangle \langle \bar{q} | (E_{FCI} - \bar{H})^{-1} | \bar{q} \rangle$$

$$\times \langle \bar{q} | \bar{H} \hat{R} | 0 \rangle, \quad (*)$$

ahol $\hat{R} |0\rangle = \hat{P}_g | \Phi_{FCI} \rangle = | \underline{R} \rangle$

$$\langle 0 | \hat{L} = \langle \underline{L} | = \langle \bar{\Phi}_{FCI} | \hat{P}_g \quad \text{és}$$

$$\bar{H} | \Phi_{FCI} \rangle = E_{FCI} | \Phi_{FCI} \rangle$$

$$\langle \bar{\Phi}_{FCI} | \bar{H} = E_{FCI} \langle \bar{\Phi}_{FCI} |$$

(*)-ban az egzakt $\hat{R}$, $\hat{L}$ op.-ok, és az E_{FCI} ismeretlenek

– közelítés: $\hat{R} = 1$ és $\hat{L} = \hat{\mathcal{L}}$

$$\Rightarrow \langle \underline{L} | \underline{R} \rangle = 1$$

$$\Rightarrow \langle \underline{L} | \bar{H} | \underline{R} \rangle = E_{CCSD}$$

$$\Rightarrow \quad E_{FCI} - E_{CCSD} = \Delta E \cong \langle 0 | \hat{\mathcal{L}} \bar{H}_N | \bar{q} \rangle \langle \bar{q} | (E_{FCI} - \bar{H})^{-1} | \bar{q} \rangle \times$$

$$\langle \bar{q} | \bar{H}_N | 0 \rangle$$

– Perturbációs rend szerint kifejtve, és a g-re ortogonális járulékokat csak a legalacsonyabb rendben figyelembe véve!

$$\Delta E = \Delta E^{(3)} + \Delta E^{(4)} + \ldots = \boxed{X}$$

látni fogjuk, h. ez a legalacsonyabb rendű tag

– Csak a CCSD-hez viszonyítva új tagok vannak perturbatívan kezelve.

$$\bar{H} = \bar{H}^{(0)} + \bar{H}^{(1)} + \bar{H}^{(2)} + \ldots$$

$\bar{H}^{(0)} \to \hat{F}_N$

$$\langle \bar{q} | E_{FCI} - \bar{H} | \bar{q} \rangle^{-1} \cong \langle \bar{q} | \langle 0 | \hat{F}_N | 0 \rangle - \hat{F}_N | \bar{q} \rangle^{-1} = \frac{1}{\sum\limits_{i \in \bar{q}} \varepsilon_i - \sum\limits_{a \in \bar{q}} \varepsilon_a} = D_{\bar{q}}$$

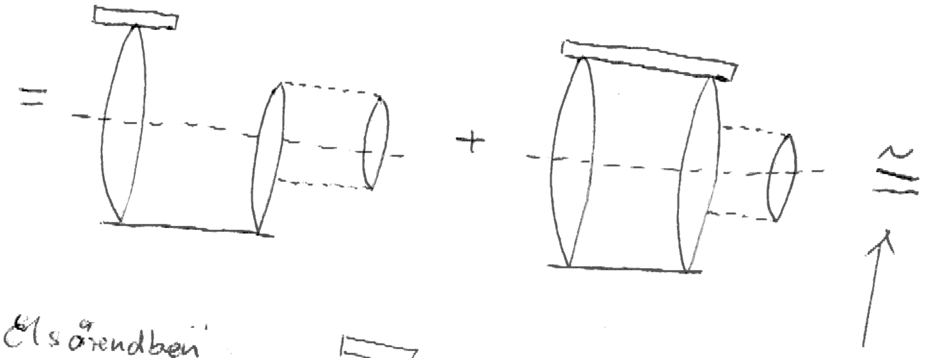
legalacsonyabb rendben

$$\Delta E^{(2)} = \langle 0 | \hat{\mathcal{L}} \bar{H}^{(1)} | \bar{q} \rangle D_{\bar{q}} \langle \bar{q} | \bar{H}^{(2)} | 0 \rangle$$

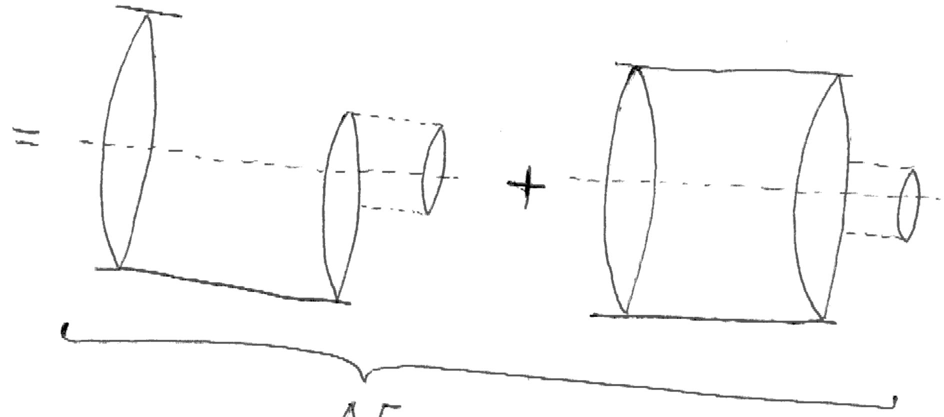
nincs olyan $\bar{H}^{(1)}$ járulék ami kivin az 1xes, 2x-es térből!

$$\Delta E^{(3)} = \langle 0|Y \sum_{ai} |{}^{a}_{i}\rangle\langle{}^{a}_{i}| \bar{H}^{(1)} \sum_{\substack{a'b'c'\\ i'j'k'}} |{}^{a'b'c'}_{i'j'k'}\rangle D^{a'b'c'}_{i'j'k'} \langle{}^{a'b'c'}_{i'j'k'}| \bar{H}^{(2)}|0\rangle +$$

$$\langle 0|Y \sum_{\substack{ab\\ ij}} |{}^{ab}_{ij}\rangle\langle{}^{ab}_{ij}| \bar{H}^{(1)} \sum_{\substack{a'b'c'\\ i'j'k'}} |{}^{a'b'c'}_{i'j'k'}\rangle D^{a'b'c'}_{i'j'k'} \langle{}^{a'b'c'}_{i'j'k'}| \bar{H}^{(2)}|0\rangle$$



Elsőrendben



$\Delta E_{CCSD(T)}$

- A második tag negyedrendű a MBPT-ben [CCSD+T(CCSD) v. CCSD[T] módszer]. Ez a legalacsonyabb rendű korrekció a CCSD-hez.
- Az első tag egy az ötödrendű járulékok közül. Itt azért jelent meg, mert a CCSD-hez képest vizsgáltuk a korrekciókat.
- A fenti eljárás általánosítható magasabb gerjesztésekre: pl. $\Delta E_{CCSDT(Q)} = \langle 0|\hat{T}_2^{+} \hat{V} \hat{T}_4^{(3)}|0\rangle + \langle 0|\hat{T}_3^{+} \hat{V} \hat{T}_4^{(3)}|0\rangle$

Bloch egyenlet és a CC módszer

$\hat{\Omega}$: hullám op.

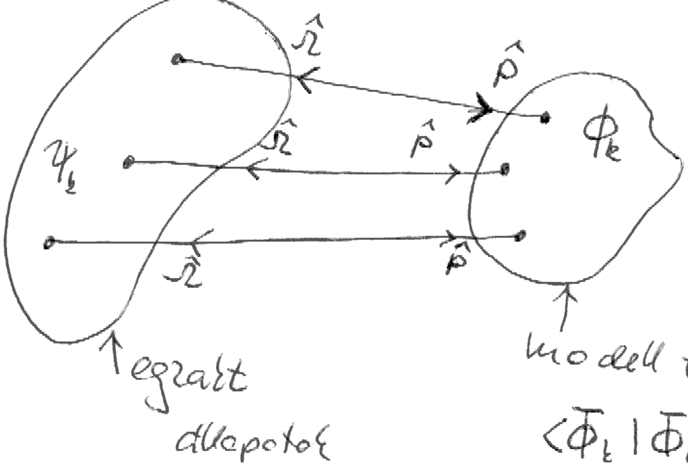
$$\hat{H}\Psi_k = E_k \Psi_k$$

$$\hat{P}|\Psi_k\rangle = |\Phi_k\rangle$$

$$\hat{\Omega}|\Phi_k\rangle = |\Psi_k\rangle$$

$$\Longrightarrow \hat{P}\hat{\Omega}\hat{P} = \hat{P}$$

$$\hat{\Omega}\hat{P}\Psi_k = \Psi_k$$



$$\langle\Phi_k|\Phi_l\rangle = \delta_{kl}$$

$$\hat{P} = \sum_{k \in \text{mod. tér}} |\Phi_k\rangle\langle\Phi_k|$$

$$\underbrace{\hat{P}\hat{H}\hat{\Omega}\hat{P}}\Psi_k = E_k\hat{P}\Psi_k$$

$$\hat{H}_{eff}\Phi_k = E_k\Phi_k$$ ~ effektív Hamilton op: $\hat{H}_{eff}$

—o—

$$\boxed{\hat{H}\hat{\Omega}\hat{P} = \hat{\Omega}\hat{P}\hat{H}\hat{\Omega}\hat{P}}$$ Bloch egyenlet

$$\underbrace{\hat{H}\hat{\Omega}\hat{P}|\Phi_k\rangle}_{|\Psi_k\rangle} = E_k|\Psi_k\rangle$$

$$\hat{\Omega}\hat{P}\hat{H}\hat{\Omega}\hat{P}|\Phi_k\rangle = E_k\hat{\Omega}\hat{P}|\Psi_k\rangle = E_k|\Psi_k\rangle$$

- ha $|\Phi_k\rangle$-ra teljesül a Bloch egyenlet, akkor a tetszőleges $\sum_k c_k|\Phi_k\rangle$-ra is teljesülni fog.

—o—

$$\hat{\Omega}_{cc} = e^{\hat{T}}\hat{P} \quad , \text{ahol } \hat{P} = |\Phi_{HF}\rangle\langle\Phi_{HF}|$$

Bloch-egyenlet: $\hat{H}_N e^{\hat{T}}|\Phi_{HF}\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi_{HF}\rangle\langle\Phi_{HF}|\hat{H}_N e^{\hat{T}}|\Phi_{HF}\rangle$

$e^{-T}/$

CC-egyenletek

$$(\hat{H}_N e^{\hat{T}})_c|\Phi_{HF}\rangle = |\Phi_{HF}\rangle\underbrace{\langle\Phi_{HF}|\hat{H}_N e^{\hat{T}}|\Phi_{HF}\rangle}_{\hat{H}_{eff} = E_{cc}}$$

energia

$$\langle\Phi_{HF}|(\hat{H}_N e^{\hat{T}})_c|\Phi_{HF}\rangle = E_{cc}$$

$$\hat{Q}(\hat{H}_N e^{\hat{T}})|\Phi_{HF}\rangle = 0$$