

Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy

Katedra fyzikální a makromolekulární chemie



*Multireferenční CC výpočty s použitím optimalizovaných
virtuálních orbitálů*
bakalářská práce

Jakub Lang

Vedoucí práce: Mgr. Jiří Pittner Dr. rer. nat.
Praha 2010

Prehlasujem, že bakalársku prácu na téma: Multireferenční CC výpočty s
použitím optimalizovaných orbitálů som vypracoval s použitím uvedenej
literatury, softwaru a na základe konzultácií so svojím školiteľom

Praha 2010

.....
Jakub Lang

Abstrakt

Metóda viazaných klastrov(z ang. Coupled Cluster *CC*) bola pôvodne vyvinutá Hermannom Kümmelom pre potreby jadrovej fyziky. Následne po Čížkovej a Paldusového úprave sa stala použiteľnou i pre oblasť teoretickej chémie. V priebehu doby sa osvedčila ako jedna z najlepších kvantovo-chemických metód. Úlohou tejto práce je otestovať výsledky multireferenčných *CC* metód pri použití optimalizovaných orbitálov(*OVOS*), získaných z jedno-determinatných singletných stavov kvázi-degenerovaných systémov a použitých na dvoj-determinatný tripletový stav.

Abstract

The aim of this work is to test the performance of multireference methods using the truncated virtual orbital space as a result when *OVOS* method is employed. As a guess function, the *OVOS* wave function is used for the calculations of the two-determinantal state of a quasi-degenerate system. The resulting energies are investigated for different truncation of the virtual orbital space.

Motivácia

V súčasnosti sú *CC* metódy jedny z najefektívnejších metód pre kvantovo-chemické *ab initio* výpočty, dosahujúce výbornej presnosti za nižšie náklady ako metóda konfiguračnej interakcie. Metóda vyvinutá v skupine *prof. M. Urbana* dovoľuje získať optimalizované orbitály, ktoré znižujú počítacie nároky s minimalnou stratou presnosti. V spojení s *MR Brillouin-Wignerovovými* a *Mukherjeeovými* *CC* metódami je možné dosiahnuť presných výsledkov za menšie náklady. Tato práca ma za úlohu zrovnáť poskytované výsledky vypočítaných energií dvoj-determinatných tripletov pomocou optimalizovaných virtuálnych orbitálov jedno-determinatných singletných stavov.

Obsah

1	Úvod	1
1.1	Úvod do Hartree-Fockovej metódy	1
1.2	Restricted Hartree-Fockova metóda	4
1.3	Unrestricted Hartree-Fockova metóda	6
2	Metóda viazaných klastrov(coupled clusters)	9
2.1	Exponenciálny rozvoj vlnovej funkcie	9
2.2	Coupled cluster rovnice	11
3	Multireferenčný prístup a metódy	12
3.1	Multireferenčný prístup a metódy	12
3.2	Multireferenčné Coupled cluster metódy	14
4	Metóda optimalizovaných virtuálnych orbitálov	16
4.1	Nástin optimalizačných metód	16
4.2	Optimalizácia priestoru virtuálnych orbitálov pomocou prekryvového funkcionálu	18
5	Metodika práce	21
5.1	Výber báze a optimalizácia geometrie	21
5.2	Výber výpočetnej metódy	23
6	Dáta	24
6.1	SR-CCSD	24
6.2	BW-CCSD	25
6.3	Mk-CCSD	26
7	Záver	27
7.1	Výsledky	27
7.2	Diskusia	30
8	Dodatok	31
8.1	Variačný princíp	31
9	Bibliografie	32

1 Úvod

1.1 Úvod do Hartree-Fockovej metódy

Predpokladom pre aplikáciu CC metód je uskutočnenie Hartree-Fockovej metódy. História Hartree-Fockovej metódy siaha až do druhej polovice 20. rokov 20. storočia, respektive pred toto obdobie, kedy sa začalo ukazovať, že tradičná Bohrova teória atómu nie je platná pre iné atómy ako vodík, z tohto dôvodu bol zavedený kvantový defekt väzbovej energie elektrónu E_B definovaný ako

$$E_B = \frac{-Rhc}{(n+d)^2} \quad (1)$$

kde d je kvantový defekt a keď začalo byť zrejmé, že je potreba zahrnúť korelovaný pohyb elektrónov. V roku 1927, rok po publikovaní práce Erwina Schrödingera o vlnovej funkcii, prišiel anglický fyzik D.R.Hartree¹ s metódou aproximatívneho určenia vlnovej funkcie viacčasticového systému (*many-body problem*), pomocou súčinnu jednočasticových vlnových funkcií N neinteragujúcich častíc tzv. Hartreeho súčin.

$$\psi = \prod_{i=1}^N \psi_i \quad (2)$$

$$|\psi\rangle = |\psi_1, \dots, \psi_N\rangle \quad (3)$$

Dosadením takto aproximovanej vlnovej funkcie do Schrödingerovej rovnice, dostávame vzťah pre energiu základného stavu popísaného rovnicou

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} \langle ab | v_{12} | ab \rangle \quad (4)$$

Nanešťastie sa ukázalo, že táto metóda nefunguje pre atómy s vyšším protonovým číslom ako 3, pretože nespĺňa podmienku nerozlíšiteľnosti fermionov.

$$\Phi(\chi_1 \dots \chi_i \chi_j \dots \chi_N) = -\Phi(\chi_1 \dots \chi_j \chi_i \dots \chi_N) \quad (5)$$

¹D.R.Hartree(27.3.1897-12.2.1958) anglický matematik a fyzik. Člen kráľovskej vedeckej spoločnosti, známy pre svoju prácu v obore numerickej analýzy a zavedenie tzv. Hartreeho produktu. Je po nom pomenovaná atomová jednotka energie Hartree

$$E_h = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} = 2Ry \doteq 27.21 eV$$

Tuto chybu napravil až v roku 1930 ruský fyzik Vladimír A. Fock a nezávislo na ňom J. C. Slater² zavedením vlnovej funkcie v podobe Slaterova determinantu D ,

$$\det D = \hat{A}\Phi(\chi_1(1)\dots\chi_N(N)) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \cdots & \chi_1(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_N(1) & \cdots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (6)$$

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{P \in S_N} (-1)^s P \quad (7)$$

kde \hat{A} je antisymetrizačný operátor, definovaný podľa rovnice (7). Pri výmenne elektrónov (výmenne stĺpcov) dochádza automaticky k zmene znamienka determinantu.

Zavedením takto zostaveného Slaterova determinantu ako aproximatívnej vlnovej funkcie je možné odvodiť energiu elektrónu v priemernom potenciálnom poli ostatných elektrónov. (*mean-field potential*)

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_a \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab} (\langle ab | v_{12} | ab \rangle - \langle ab | v_{12} | ba \rangle) \quad (8)$$

Jednotlivé integrály sú pomocou maticových elementov definované ako

$$\begin{aligned} \langle a | h | a \rangle &= h_{aa} \\ \langle ab | v_{12} | ab \rangle &= J_{ab} \\ \langle ab | v_{12} | ba \rangle &= K_{ab} \end{aligned} \quad (9)$$

Z rovnice je vidieť, že pre prípad takzvanej "self-interakcie" J_{aa} je tento príspevok vynulovaný opačným príspevkom výmenného operátora K_{aa} . Následujúcim dosadením jedno-determinantnej vlnovej funkcie do Schrödingerovej vlnovej funkcie a použitím variačnej podmienky,⁴ a dodržaním ortogonality zabezpečenej pomocou Langrageových multiplikátorov dostávame Hartree-Fockove rovnice pre jedno-determinatný problém.

²americký fyzik

³Permutačná grupa- je podgrupou symetrickej grupy, definovaná ako prosté zobrazenie množiny M na seba samú, keď permutačná grupa obsahuje všetky permutácie množiny M nazýva sa symetrickou grupou.

⁴Variačný princíp vid. dodatek

Odvođenje HF rovníc vychádza z požiadavku minimalizácie energie základného stavu vzhľadom k spinorbitálom. Pomocou funkcionálu v tvare,

$$\mathbb{F}[\chi_a] = E_0[\chi_a] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \epsilon_{ab} (\langle a|b \rangle - \delta_{ab}) \quad (10)$$

kde $E_0[\chi_a]$ je definované podľa vzťahu (8) a ϵ_{ab} ⁵ je ztotožnené s Langrangeovými multiplikátory. Variovaním funkcionálu \mathbb{F} potom dostávame

$$\begin{aligned} \delta\mathbb{F} = & \sum_a \langle \delta\chi_a | h | \chi_a \rangle + \sum_{a,b}^N (\langle \delta\chi_a \chi_b | v_{12} | \chi_a \chi_b \rangle - \\ & - \langle \delta\chi_a \chi_b | v'_{12} | \chi_b \chi_a \rangle) - \sum_{a,b}^N \epsilon_{ba} (\langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle) + \\ & + \text{komplexne združené členy} = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

rovnici (11), ktorú je možné prepísať do klasickej integrálnej formy a definovať Coulombický a výmenný operátor pôsobiaci na spinorbitál $\chi_a(1)$

$$\begin{aligned} \delta\mathbb{F} = & \sum_a \int (dx_1 \delta\chi_a(1)^* h(1) \chi_a(1)) + \sum_{a,b}^N \int dx_1 \left(\int dx_2 \delta\chi_a^*(1) \chi_b(2)^* r_{12}^{-1} \chi_a(1) \chi_b(2) - \right. \\ & \left. - \int dx_2 \delta\chi_a^*(1) \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(1) \chi_a(2) \right) - \sum_{a,b}^N \epsilon_{ba} (\delta\chi_a^* \chi_b) + \\ & + \text{komplexne združené členy} = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

$$\mathcal{J}_b \chi_a(1) = \left(\int \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) dx_2 \right) \chi_a(1)$$

$$\mathcal{K}_b \chi_a(1) = \left(\int \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) dx_2 \right) \chi_b(1)$$

(13)

⁵platí

$$\epsilon_{ab}^* = \epsilon_{ba}$$

S takto definovanými operátormi môžeme zaviesť Fockov operátor \mathcal{F} a previesť rovnice (12) na jej jednoduchšiu formu (14), následne je viditeľné, že člen v zátvorkách musí byť rovný nule pre každé a .

$$\delta\mathbb{F} = \sum_{a=1}^N \int (dx_1 \delta\chi_a(1))^* \left[(h(1)\chi_a(1) + \sum_{b=1}^N (\mathcal{J}_b - \mathcal{K}_b)\chi_a(1) - \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba}(\chi_b)) \right] = 0 \quad (14)$$

$$\mathcal{F}\chi_a = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba}\chi_b$$

Tieto vlnové funkcie, ale nie sú vlastnými funkciami Fockovho operátora. K získaniu vlastných (kánonicých) funkcií, je potreba urobiť unitárnu transformáciu. Tieto orbitály následne diagonalizujú maticu ϵ .

$$\mathcal{F}\chi'_a = \epsilon_a\chi'_a$$

Podľa spôsobu ďalšej transformácie je možné získať lokalizované popri prípade delokalizované orbitály.

1.2 Restricted Hartree-Fockova metóda

Jedna z metód ako riešiť Hartree-Fockove rovnice je omeziť jednotlivé spinorbitály tak, že jejich prostorové časti sú rovnaké pre spin α i β ⁶ a celková vlnová funkcia obsahuje $n/2$ prostorových orbitálov ψ . Pôsobením Fockovho operátora na takto upravené spinorbitály a vynásobením zľava spinovou časťou $\alpha(\gamma)$ dostaneme nový Fockov operátor pre uzavrenú vrstvu.

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(1)\psi_a(1) &= \left[\int \alpha(\gamma_1)^* \mathcal{F}(1)\alpha(\gamma_1) d\gamma_1 \right] \psi_a(1) = \int \alpha(\gamma_1)^* h(1)\alpha(\gamma_1) d\gamma_1 \psi_a(1) + \\ &+ \sum_b \int \int \alpha(\gamma_1)^* \chi_b(2)^* r_{12}^{-1} \chi_b(2) \alpha(\gamma_1) d\gamma_1 dx_2 \psi_a(1) - \\ &- \sum_b \int \int \alpha(\gamma_1)^* \chi_b(2)^* r_{12}^{-1} \chi_b(1) \alpha(\gamma_2) d\gamma_1 dx_2 \psi_a(2) \end{aligned} \quad (15)$$

Kedže spinorbitály χ obsahujú $n/2$ priestorových orbitálov pre n spinových funkcií, je možné, po dosadení súčinu spinovej a prostorovej časti za spinorbitál, rozdeliť jednotlivé súčty na súčet súčtov pre alfa a beta spiny.

⁶táto metóda je nazývaná Restricted Hartree-Fock (RHF)

Druhá časť ľavej strany rovnice (15) sa rozšíri na 4 integrály, ktoré sa po integrácii cez spinové časti redukujú na dva integrály,

$$\begin{aligned} & \sum_b \int \int \alpha(\gamma_1)^* \chi_b(2)^* r_{12}^{-1} \chi_b(2)(\gamma_1) d\gamma_1 dx_2 \psi_a(1) - \\ & - \sum_b \int \int \alpha(\gamma_1)^* \chi_b(2)^* r_{12}^{-1} \chi_b(1) \alpha(\gamma_2) d\gamma_1 dx_2 \psi_a(2) \\ & = \sum_{b=1}^{N/2} 2 \int \psi_b(2)^* r_{12}^{-1} \psi_b(2) \psi_a(1) dx_2 - \sum_{b=1}^{N/2} \int \psi_b(2)^* r_{12}^{-1} \psi_a(2) \psi_b(1) dx_2 \quad (16) \end{aligned}$$

Následne môžeme definovať Coulombický a výmenný operátor pre RHF rovnako ako v predchádzajúcom prípade. Vynásobením Fockovho operátoru zľava determinantom $|\Psi_0\rangle = |\psi_1, \dots, \psi_{N/2}\rangle$ dostávame energiu.

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = 2 \sum_a \langle a | h | a \rangle \sum_{ab} (2 \langle ab | v_{12} | ab \rangle - \langle ab | v_{12} | ba \rangle) \quad (17)$$

Pre jednotlivé integrály je možné zaviesť označenie podobné rovniciam (9).

$$E_0 = 2 \sum_a^{N/2} h_{aa} + \sum_{a,b}^{N/2} (2J_{ab} - K_{ab})$$

Zavedením priestorovej funkcie ako lineárnej kombinácie báзовých funkcií, $\psi_n = \sum_m^K C_{mn} \kappa_m$ je možné zostaviť tzv. Hartree-Fock-Roothaanove rovnice. Tieto báзовé funkcie môžu mať podobu atomových orbitálov, planárných vln, gaussovských funkcií, prípadne Slaterových funkcií alebo iných. Ak vynásobíme Fockovov operátor zprava molekulovým orbitálom (lineárna kombinácia báзовých funkcií) a zľava funkciou κ_o dostávame po integrácii maticové elementy Fockovho operátora v danej bázi F_{om} . Prevedením rovnakého postupu na pravú časť Hartree-Fockových rovníc dostávame podobnú maticu prekryvových integrálov S_{om}

$$\int \kappa_o^* \mathcal{F}(1) \sum_m^K C_{mn} \kappa_m dx_1 = \epsilon_n \int \kappa_o^* \sum_m^K C_{mn} \kappa_m \quad (18)$$

$$\sum_m F_{om} C_{mn} = \epsilon_n \sum_m S_{om} C_{mn} \quad (19)$$

Túto algebraickú rovnicu je možné riešiť iteračným spôsobom tzv. self-consistent field(SCF).

A to podľa schémy

- | | |
|----|--|
| 1. | počiatočný odhad koeficientov a spočítanie integrálov, prekryvové matice |
| 2. | spočítanie matice hustôt, Fockovej matice |
| 3. | diagonalizácia |
| 4. | nové koeficienty |
| 5. | návrat k bodu 2 |

Body 2-5 sú opakovane opakované, až kým nedochádza ku konvergencii. Podľa výberu počiatočných koeficientov je možné ovplyvniť rýchlosť konvergence self-consistent field výpočtu preto sú niekedy použité semiempirické metódy, ktoré nie sú naručné na počítačací čas ako je napríklad NDDO (neglect of diatomic differential overlap -zanedbanie rozdielných dvojatomových prekryvov).

1.3 Unrestricted Hartree-Fockova metóda

Unrestricted Hartree-Fockova metóda (UHF) je narozdiel od RHF oveľa zložitejšia, pretože je potreba spočítať dve algebrické rovnice naraz.

$$\begin{aligned}\mathcal{F}^\alpha(1)\psi_a^\alpha(1) &= \epsilon_a^\alpha\psi_a^\alpha(1) \\ \mathcal{F}^\beta(1)\psi_a^\beta(1) &= \epsilon_a^\beta\psi_a^\beta(1)\end{aligned}\quad (20)$$

Podobným spôsobom ako u predchodzieho prípadu, dostaneme Fockov operátor pre častice so spinom alfa a beta.

$$\begin{aligned}\mathcal{F}^\alpha(1)\psi_a^\alpha(1) &= \left[\int \alpha(\gamma_1)^* \mathcal{F}^\alpha(1) \alpha(\gamma_1) d\gamma_1 \right] \psi_a(1) = \int \alpha(\gamma_1)^* h(1) \alpha(\gamma_1) d\gamma_1 \psi_a(1) + \\ &+ \sum_b^{N^\alpha} \int \int \alpha(\gamma_1)^* \chi_b^\alpha(2)^* r_{12}^{-1} \chi_b^\alpha(2) \alpha(\gamma_1) d\gamma_1 dx_2 \psi_a(1) + \\ &+ \sum_b^{N^\beta} \int \int \alpha(\gamma_1)^* \chi_b^\beta(2)^* r_{12}^{-1} \chi_b^\beta(2) \alpha(\gamma_1) d\gamma_1 dx_2 \psi_a(1) - \\ &- \sum_b^{N^\alpha} \int \int \alpha(\gamma_1)^* \chi_b^\alpha(2)^* r_{12}^{-1} \chi_b^\alpha(1) \alpha(\gamma_2) d\gamma_1 dx_2 \psi_a(2)\end{aligned}\quad (21)$$

Narozdiel od rovnice (15), má rovnica (21) o jeden integrál naviac, to je spôsobeno inými priestorovým funkciami pre spiny alfa a beta. Zavedením

Coulombického operátora pre interakciu elektrónu s alfa-alfa spiny a alfa-beta spiny a výmenného operátora sa rovnica (21) zjednoduší na tvar (22).

$$\mathcal{F}^\alpha(1) = h(1) + \sum_b^{N^\alpha} (J_b^\alpha(1) - K_b^\alpha(1)) + \sum_b^{N^\beta} J_b^\beta(1) \quad (22)$$

S pomocou takto definovaného Fockovho operátora, môžeme zaviesť celkovú orbitálnú energiu pre častice s rozdielnými spinorbitálmi.

$$E_0 = \sum_a^{N^\alpha} h_{aa}^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{a,b}^{N^\alpha} (J_{ab}^{\alpha\alpha} - K_{ab}^{\alpha\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{a,b}^{N^\beta} (J_{ab}^{\beta\beta} - K_{ab}^{\beta\beta}) + \sum_{a,b}^{N^\alpha, N^\beta} J_{ab}^{\alpha\beta} \quad (23)$$

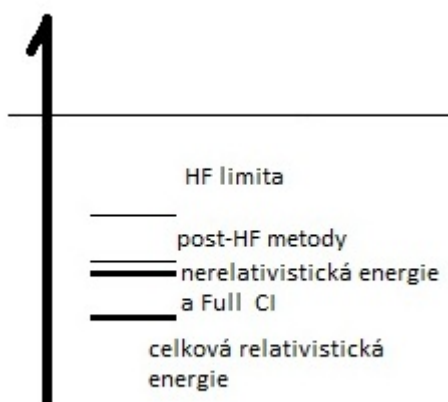
Aproximovaním vlnovej funkcie pomocou lineárnej kombinácie básových funkcií a pôsobením Fockova operátora na túto funkciu, dostávame po vynásobení zľava básovou funkciou tzv. Pople-Nesbetovy rovnice, ktoré sú analogické k HFR rovniciam.

$$\begin{aligned} \sum_m F_{om}^\alpha C_{mn}^\alpha &= \epsilon_n^\alpha \sum_m S_{om} C_{mn}^\alpha \\ \sum_m F_{om}^\beta C_{mn}^\beta &= \epsilon_n^\beta \sum_m S_{om} C_{mn}^\beta \end{aligned} \quad (24)$$

Tieto rovnice je potrebné počítať simultánne počas každej iterácie. Nevýhodou tejto metódy je spinová kontaminácia, keď výsledná vlnová funkcia nie je vlastnou funkciou operátora S^2 . Ďalšou možnosťou riešenia HF rovníc je použitie metódy ROHF (restricted open shell HF), kedy nedochádza ku spinovej kontaminácii.

Nanešťastie HF metóda dokáže získať len okolo 99% celkovej energie, keď sa pri zväčšovaní bázi už neznižuje celková energia takzvaná HF limita. K ďalšiemu priblíženiu k skutočnej nerelativistickej energii je potreba použiť post-HF metódy ako sú poruchová teória (MBPT⁷), metóda viazaných klastrov, konfiguračná interakcia a iné.

⁷známa ako MP, podle omezenia sa nazývajú MP2, MP4,...



obr. energetické minima pre jednotlivé metódy

2 Metóda viazaných klastrov(coupled clusters)

2.1 Exponenciálny rozvoj vlnovej funkcie

Jedným zo základných kameňov coupled clusters metód je exponenciálny rozvoj vlnovej funkcie v tvare. Pôvodný exponencionálny rozvoj siaha do statistickej fyziky ako klastrový rozvoj pre partičnú funkciu, ale vlnová funkcia v tejto podobe bola pôvodne navrhnutá H.Kümmmlom pre atomové jadrá. Pre kvantovú chémiu ale nebola táto metóda použiteľná až do doby vydania článku J.Čížka, odvodenia CC rovníc algebraicky a pomocou diagramatického prístupu.

$$|\Phi\rangle = e^T |\psi_0\rangle \quad (25)$$

$$e^T |\Phi\rangle = \psi_0 + T|\psi_0\rangle + \frac{1}{2}T^2|\psi_0\rangle + \frac{1}{3!}T^3|\psi_0\rangle + \dots \frac{1}{n!}T^n|\psi_0\rangle \quad (26)$$

Kde T je klastrový operátor, ktorý pôsobením na danú vlnovú funkciu vyvolá excitáciu jedného alebo viacerých elektrónov (T_1, T_2, \dots excitačné operátory).

$$\begin{aligned} T &= T_1 + T_2 + T_3 + \dots \\ &+ \dots T_5 + T_6 + T_7 + \dots \\ &\dots + T_N \end{aligned} \quad (27)$$

kde $|\psi_0\rangle$ predstavuje Fermiho vákuum a N je počet elektrónov. Jednotlivé operátory excitácií je možné vyjadriť pomocou anihilačných a kreačných operátorov.¹

$$T_m = \frac{1}{(m!)^2} \sum_{\substack{ij\dots \\ ab\dots}} t_{ij\dots}^{ab\dots} (a^\dagger i b^\dagger j \dots) \quad (28)$$

¹Kreačné a anihilačné operátory sú definované ako

$$\begin{aligned} a^\dagger |0\rangle &= |a\rangle \\ i|i\rangle &= |0\rangle \\ a^\dagger |ijkl\rangle &= |ijakl\rangle \\ j|ijkl\rangle &= -|ikl\rangle \end{aligned}$$

kde m zodpovedá m -násobnej excitácii, pre ktoré platí $m \leq N$, kde N je počet elektrónov. Člen $\frac{1}{(m!)^2}$ sa vyskytuje z dôvodu, že všetky permutácie kreačných alebo annihilčných operátorov sú rovnaké (neplatí to, ale všeobecne).

$$a^\dagger i b^\dagger j c^\dagger k = c^\dagger i b^\dagger j a^\dagger k = -b^\dagger i a^\dagger j c^\dagger k = \dots$$

Rovnako to platí aj pre amplitúdy

$$t_{ij}^{ab} = -t_{ji}^{ab} = t_{ji}^{ba} = \dots$$

Takže pre operátor trojnásobných excitácií sa rovnaký člen opakuje $(3!)^2$ tj. 36krát. Následne môžeme rovnicu (25) zapísať do Taylorovho tvaru.

$$\begin{aligned} |\Phi\rangle &= |\psi_0\rangle + T_1|\psi_0\rangle + T_2\psi_0\rangle + \dots \\ &+ \frac{1}{2}T_1^2|\psi_0\rangle + T_1T_2|\psi_0\rangle + \frac{1}{2}T_2^2|\psi_0\rangle + \dots \\ &+ \frac{1}{3!}T_1^3|\psi_0\rangle + \frac{1}{2}T_1^2T_2|\psi_0\rangle + \dots \\ &+ \frac{1}{4!}T_1^4|\psi_0\rangle + \frac{1}{2}T_1^2T_2T_3|\psi_0\rangle + \dots \end{aligned} \quad (29)$$

Členy v tvare $T_1|\psi_0\rangle$ atď. sa nazývajú spojené príspevky (connected), a naopak akékoľvek súčiny operátorov sú nazývané rozpojené (disconnected).² V prípade RHF alebo UHF je príspevok $T_1|\psi_0\rangle$ podľa Brillouinova teorému minimalné, narozdiel od $T_2|\psi_0\rangle$ príspevku, ktorý zahrnuje najväčšiu koreláciu ako dôsledok dvojelektrónovej povahy Hamiltoniánu. Celkový klastrový operátor pro N -elektrónový systém je ukončený excitačným operátorom T_N v praxi sa ale požívajú redukované aproximácie zvyčajne do dvoj až štvornásobných excitácií ($T_2 \dots T_4$). Podľa omezenia rozvoja operátorov excitácií pre dve excitácie, tri, štyri atď. sú dané metódy nazývané CCD, CCQ (v praxi ale nepoužívané) a ich kombinácie CCSD, CCSDT atď.³ Ďalším omezením je samozrejme veľkosť báze referenčného systému.

$$\Phi_{CCD} = \psi_0 + T_2\psi_0 + \frac{1}{2}T^2\psi_0 + \frac{1}{3!}T^3\psi_0 + \dots \quad (30)$$

$$T_{CCSD} = T_1 + T_2$$

²Tieto členy sú ako dôsledok exponencialnej formy zodpovedné za size-extenzivitu CC metód.

³CCSD-coupled cluster singles and doubles, CCD -coupled cluster doubles atd.

2.2 Coupled cluster rovnice

Prvé rovnice pre najjednoduchšiu CC metódu CCD odvodil J.Čížek, ktorý tiež predstavil diagramatický prístup k riešeniu CC rovníc, vychádzajúci z teorému spojených diagramov podobnému diagramom pro MBPT⁴. Tieto rovnice môžeme získať projekciou Schrödingerovej rovnice na referenčnú vlnovú funkciu, respektíve na vlnové funkcie vzniknuté pôsobením excitačného operátora na referenčnú vlnovú funkciu, keď dochádza k vzniku nelineárnych rovníc tzv. amplitúdových rovníc obsahujúcich súčiny a násobky amplitúd a jednej rovnice pre energiu. Keďže je CC nevariačnou metódou je možné získať viac ako 100% korelačnej energie.

$$E_{corr} = \langle \psi_0 | e^{-T} H_N e^T | \psi_0 \rangle \quad (31)$$

$$\langle \psi_K^{(k)} | e^{-T} H_N e^T | \psi_0 \rangle = 0 \quad (32)$$

kde H_N je normal product Hamiltonian⁵

Rovnice pro CCD metódu je možné získať projekciou upravenej Schrödingerovej rovnice na referenčnú vlnovú funkciu a dvojexcitovanú vlnovú funkciu (použitím diagramatického prístupu je možné zjednodušiť následujúce odvodenie). Spolu s aplikovaním Slater-Condonových pravidiel dostávame amplitúdové rovnice⁶

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij}^{ab} t_{ij}^{ab} = & \langle ab || ij \rangle + \frac{1}{2} \sum_{cd} \langle ab || cd \rangle t_{ij}^{cd} + \frac{1}{2} \sum_{kl} \langle ij || kl \rangle t_{kl}^{ab} - \\ & - \sum_{kc} (\langle bk || cj \rangle t_{ik}^{ac} - \langle bk || ci \rangle t_{jk}^{ac} - \langle ak || cj \rangle t_{ik}^{bc} + \langle ak || ci \rangle t_{jk}^{bc}) + \dots \end{aligned} \quad (33)$$

Podobným spôsobom je možné odvodiť aj iné metódy (CCSD, CCSDT, CCSDTQ,...), výhodnejším sa ale ukazuje diagramatický prístup pomocou antisymetrických Goldstonových diagramov. Mimo tieto metódy existujú aj ich aproximácie, ktoré aproximujú niektoré členy ako napríklad L-CCA (Linear Coupled Cluster Approximation), CEPA (Coupled-Electron Pair Aproximation⁷ a ďalšie.

⁴Many-body perturbation theory - mnohočasticová poruchová teorie, tiež známa ako Møller-Plesset perturbation theory

⁵Schrödingerova rovnice pro normal product Hamiltonian

$$H_n \psi = \Delta E \psi$$

⁶pre kanonický prípad HF

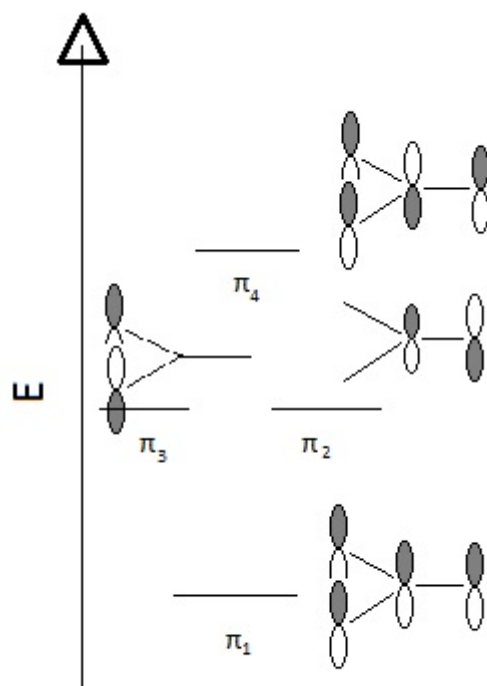
⁷táto metóda bola vyvinutá nezávisle od ostatných

3 Multireferenčný prístup a metódy

3.1 Multireferenčný prístup a metódy

Kým predchádzajúce metódy ako CC, MBPT(2) a iné post-HF metódy sú postavené na výpočte dynamickej korelačnej energie, ktorá je dôsledkom pohybu elektrónov korelovaných ostatnými elektrónmi v systéme, metódy multireferenčné zahrnujú metódy nedynamickej korelácie elektrónov napríklad v prípade

kvázi-degenerovaných systémov, keď rozdielne referenčné vlnové funkcie majú skoro rovnakú váhu v celkovej vlnovej funkcii systému, príkladom sú napríklad trimetylmétán, niektoré diradikály (CH_2) a iné.



obr.1 π orbitály TMM

Spoločné sú pre ne blízke až degenerované energetické hladiny, kde môže dochádzať k obsaďovaniu hladín rozdielným spôsobom. Pre molekulu trimetylmétánu (TMM) v singletovom stave(obr.1) dochádza k obsadeniu buď orbitálu π_2 alebo π_3 .

Vlnová funkcia môže byť tede popísaná buď ako

$$|\psi\rangle = |\dots\pi_1^2\pi_2^2\rangle$$

alebo

$$|\psi\rangle = |\dots\pi_1^{\prime 2}\pi_3^{\prime 2}\rangle$$

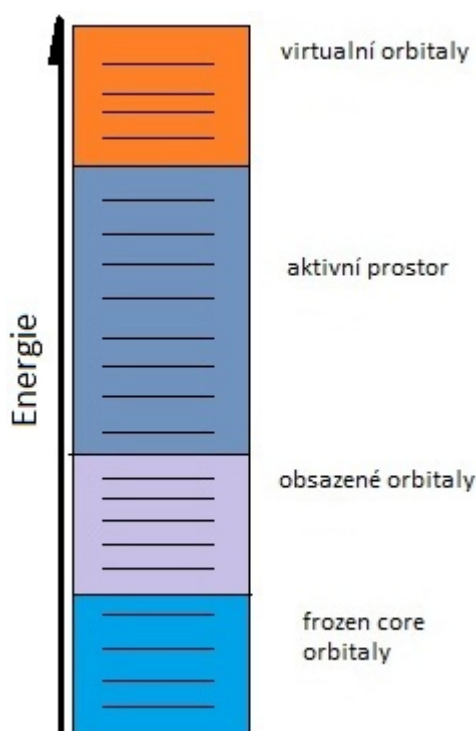
Aby boli obe potenciálne vlnové funkcie optimalizované rovnako je výhodné použiť ich lineárnu kombináciu, výsledná kombinácia je takzvaná MCSCF funkcia (Multiconfiguration self-consistent field)

$$|\psi_{MCSCF}\rangle = A|\dots\pi_1^2\pi_2^2\rangle + B|\dots\pi_1^2\pi_3^2\rangle \quad (34)$$

Do celkovej vlnovej funkcie môžeme zahrnúť orbitály obsadené jedným elektrónom,

$$\begin{aligned} |\psi_{MCSCF}\rangle = & A|\dots\pi_1^2\pi_2^2\rangle + B|\dots\pi_1^2\pi_3^2\rangle + \\ & + C(|\dots\pi_1^2\bar{\pi}_2^1\pi_3^1\rangle + |\dots\pi_1^2\pi_2^1\bar{\pi}_3^1\rangle) \end{aligned} \quad (35)$$

popríklad obsadením iných ako najnižších orbitálov alebo všetkých kombinácií pre aktívne orbitály (obr.2)¹.



obr.2 rozdelenie orbitálov pre MCSCF metódy

¹CASSCF-Complete Active Space Self-Consistent Field

Síce MCSFC/CASSCF je vyborný pokus zovšeobecniť HF postup pre nedynamickú koreláciu, tieto metódy ale nedokážu zahrnúť dynamickú koreláciu. Našťastie takto vytvorené vlnové funkcie následne môžu slúžiť ako počiatkové funkcie v multireferenčnej konfiguračnej interakcii (MRCI), poruchovej teórii atd.

3.2 Multireferenčné Coupled cluster metódy

Multireferenčné coupled cluster metódy sú založené všeobecne na efektívnom Hamiltoniane, ktorý je popísaný pomocou zovšeobecnenej Blochovej rovnice

$$H W = W H^{eff} \quad (36)$$

kde H^{eff} je efektívny Hamiltonian a W vlnový operátor.

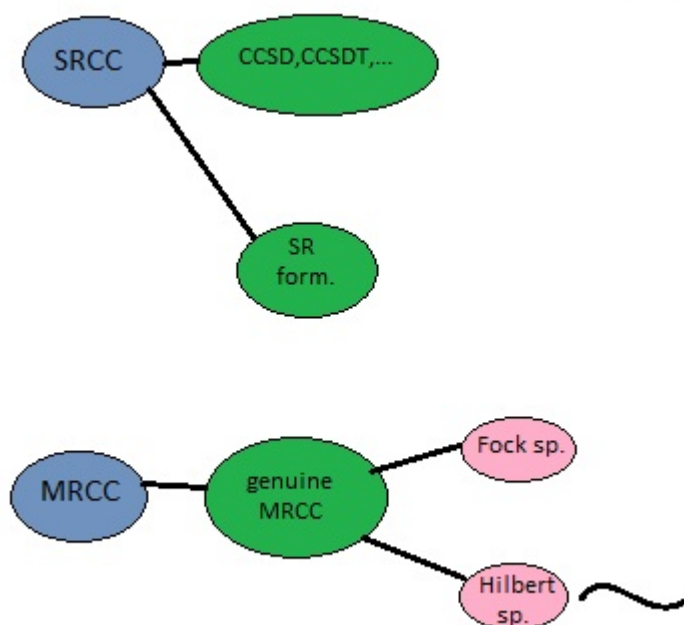
Podľa výberu vlnového operátora (37, 38) môžeme rozdeliť MRCC na dva druhy valence universal (VU) a state universal (SU) respektive Fock space a Hilbert space. Podľa toho či sú jednotlivé stavy uvažované všetky naraz ide o pravé MRCC (genuine MRCC) alebo len jeden takzvané state-selective (SS) coupled cluster[15].

$$\text{Valence universal} \quad W = \Omega = e^T \quad (37)$$

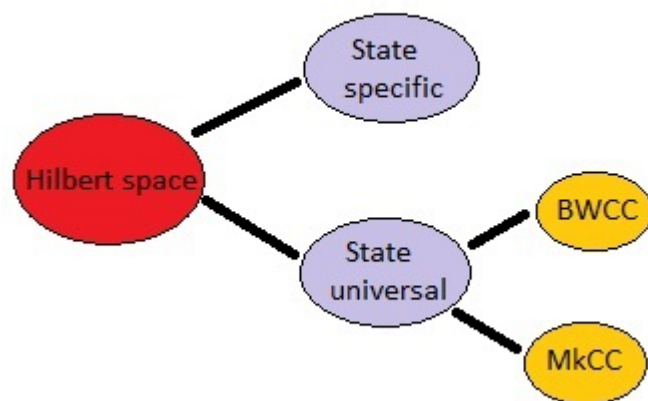
$$\text{State universal} \quad W = U = \sum_i e^{T(i)} |\phi_i\rangle \langle \phi_i| \quad (38)$$

Pri MRCC metódach je treba použiť CMS(Complete Model Space) tvorený všetkými možnými konfiguráciami obsahujúcimi obsadené aktívne orbitály. Inak dochádza k narušeniu size-extensivity. Vo väčšine prípadov je tento priestor neúmerne veľký a je potreba použiť špeciálne upravené neúplné priestory (IMS VU-CC)², aby nedochádzalo práve k narušeniu size-extenzivity. SS-CC metódy môžu následne implementovať niektoré rovnice z pravých MRCC metód ako sú napríklad Mukherjee coupled cluster Mk-CC, Brillouin-Wigner coupled cluster BW-CC a iné. Podobne niektoré metódy MRCC v jednoreferenčnom formalizme napríklad ec-CCSD(externally corrected CCSD, kde sú používané výpočty z iných metód) (obr.3).

²Existuje, metóda používajúca takzvaného všeobecného priestoru(GMS-general model space), kde není CMS omezený ale sú použité predom vybrané konfigurácie, ktoré tvoria tento priestor.



obr.3a CC metódy



obr.3b pokr. CC metódy

4 Metóda optimalizovaných virtuálnych orbitálov

4.1 Nástin optimalizačných metód

Pri použití HF metódy vznikajú ako vedľajší produkt neobsadené (virtuálne) orbitály v počte $N_{\text{baz.fci}} - N_o$ tak aby v kánonickom prípade splňovali podmienku ortogonalita k obsadeným orbitálom. Tieto orbitály sú následne použité v post-HF metódach ako sú MPx, CC metódy. Najčastejšie používané metódy CC¹ počítajú s výpočetnou náročnosťou $N_o^2 N_v^4$, $N_o^3 N_v^3$ respektíve $N_o^3 N_v^4$, kde N_o sú obsadené orbitály a N_v neobsadené[6]. Takže je pri redukcii počtu virtuálnych orbitálov o 50% možné teoreticky zrychliť výpočet o 2⁴. Častým výpočelným postupom je "zamrznutie" core orbitálov, ktoré sice ovplyvňujú množstvo korelačnej energie ale neovplyvňujú vlastnosti.

Virtuálne orbitály je možné zredukovať niekoľkými metódami ako sú napríklad metóda FNO(**F**rozen **N**atural **O**rbital**S**) alebo OVOS(**O**ptimized **V**irtual **O**rbital **S**pace).

Frozen natural orbitals Tato metóda je založená na poznatku, že prirodzené orbitály ako vlastné funkcie jednočasticovej matice hustôt sú schopné kvantifikovať príspevok jednotlivých orbitálov na celkovej energii.

Základom metódy je SCF metóda, ktorá generuje obsadené a neobsadené, virtuálne orbitály. Následne je spočítaná jednočasticová matica hustôt Λ v podpriestore virtuálnych orbitálov v rámci MBPT(2) metódy. Pomocou takto vytvorenej matice je možné riešiť rovnice pre vlastné čísla

$$\Lambda \mathbf{W} = \mathbf{W} \mathbf{n} \quad (39)$$

kde \mathbf{W} je matica prirodzených orbitálov v bázi molekulových orbitálov a \mathbf{n} sú jednotlivé obsadovacie čísla, ktoré určujú príspevok daného orbitálu.

Podľa určenej redukcie sa odstráni percentuálny počet orbitálov s najnižšími obsadovacími číslami. Časť Fockovej matice obsahujúcej blok virtuálnych orbitálov je transformovaná do redukovanej báze prirodzených

¹CCSD(T) - CCSD metóda s poruchovo spočtenými trojnásobnými excitaciami

orbitálov a následným vyriešením rovnice pre vlastné čísla je možné získať nové kanonické molekulové orbitály \mathbf{V} v bázi prirodzených orbitálov

$$\tilde{\mathbf{F}} = \tilde{\mathbf{W}}^\dagger \mathbf{F} \tilde{\mathbf{W}} \quad (40)$$

$$\tilde{\mathbf{F}} \mathbf{V} = \mathbf{V} \epsilon \quad (41)$$

orbitály \mathbf{V} se následne prevedú do báze atómových orbitálov. Akokoľvek sa táto metóda javí ako jednoduchá je treba uplatniť niektoré omezenia napríklad pri UHF metóde musí byť počet alfa a beta odstraných orbitálov rovnaký, pre prípad degenerovaných orbitálov dochádza k odstraneniu/ponechaniu celého bloku degenerovaných orbitálov.

Použitie tejto metódy nie je omezené len na kanonické orbitály, ale môžu byť použité akékoľvek iné. Kanonické orbitály ale zabezpečujú oddelené bloky virtuálnych a obsadených orbitálov.

Optimized virtuál orbitál space Narozdiel od metódy zamrznutých prirodzených orbitálov sú na virtuálne orbitály kladené aj iné podmienky okrem najnižšieho obsaďovacieho čísla. Sú to napríklad prekryvové kritérium ako je maximalizácia prekryvového funkcionálu poruchových vln prvého rádu definovaných v priestore redukovaných virtuálnych orbitálov(OVOS) a v priestore pôvodných orbitálov(VOS). Ďalšia možnosť je energetické kritérium, použitie Hylleraasovho funkcionálu druhého rádu.

Počiatočným krokom je vytvorenie niekoľkých podpriestorov. Priestor virtuálnych orbitálov je rozdelený na podpriestory neaktívnych virtuálnych orbitálov, aktívnych orbitálov, prípadne orbitálov, ktoré sú v priebehu optimalizácie odstranené. Alternatívne je možné dopredu vytvoriť set prirodzených orbitálov pomocou metódy zamrznutých prirodzených orbitálov a následne pokračovať v optimalizácii priestoru virtuálnych orbitálov.

Pri optimalizácii pomocou Hylleraasovho funkcionálu [3] dochádza k rozdeleniu priestoru virtuálnych orbitálov na aktívne a neaktívne. A následnej transformácie neaktívneho priestoru do priestoru aktívnych orbitálov² K tomu dochádza tak, že $E^{(2)}$ energia neaktívnych orbitálov je

²Takže sú elementami aktívneho priestoru lineárnej kombinácie aktívnych a neaktívnych orbitálov

$$\phi'_i = \phi_i + \sum_e R_{ei} \phi_e \phi_i + \dots$$

presuvaná do aktívneho priestoru variovaním Hylleraasova funkcionálu podľa rotačných parametrov, kde rotačné parametry sú získané pomocou Newton-Raphsonovy metódy

$$J_2 = \langle \phi_1 | H_0 - E_0 | \phi_1 \rangle + 2 \langle \phi_1 | W - E^{(1)} | \phi_0 \rangle \geq E^{(2)} \quad (42)$$

$$\mathbf{R} = -\mathbf{G} \cdot \mathbf{H}^{-1} \quad (43)$$

kde \mathbf{G} a \mathbf{H} sú gradient a Hessian Hylleraasova funkcionálu.

4.2 Optimalizácia priestoru virtuálnych orbitálov pomocou prekryvového funkcionálu

Základnou myšľenkou je rozdelenie celkového priestoru virtuálnych orbitálov na tri časti[17], na oblasť neaktívnych orbitálov V1, ktoré zostávajú počas samotnej optimalizácie nedotknuté. (V RHF prípade býva tento priestor obvykle prázdny, v prípade keď sú orbitály obsadené jedným elektrónom v referenčnom determinante je V1 naplnená práve tými orbitálmi. V tomhle prípade je tento priestor nedotknutý aj z dôvodu toho, že tieto orbitály obsadené jedným elektrónom nepatria ani medzi obsadené orbitály, ani virtuáln a následne energia by už nebola invariálna k rotácii priestoru virtuálnych orbitálov. K naplneniu V1 priestoru môže dochádzať aj z iného dôvodu.)

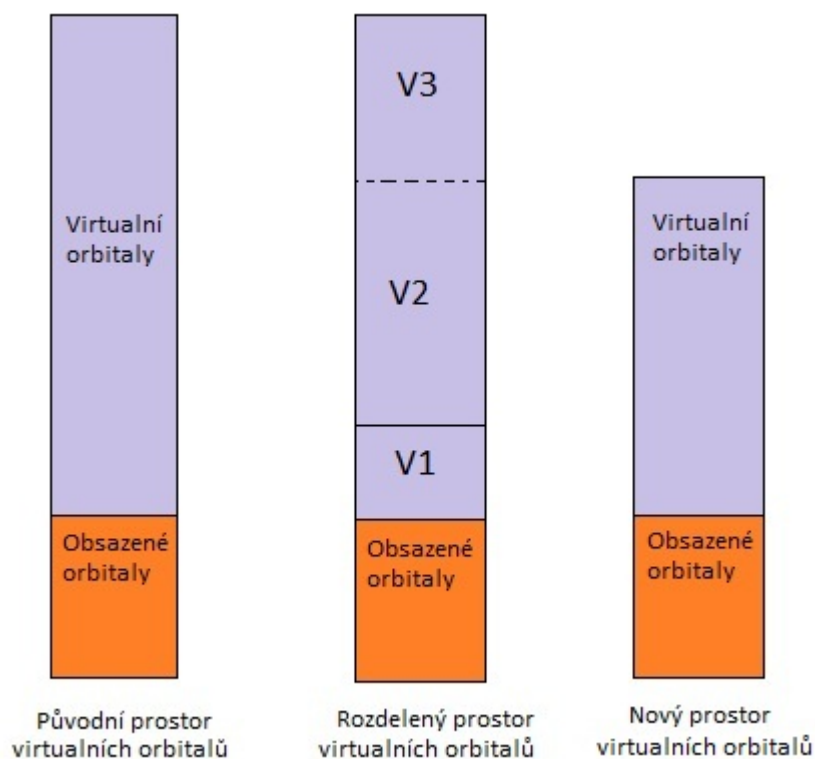
priestor V2, aktívny priestor je počas procedúry optimalizovaný tak, aby na konci transformácie obsahoval čo najviac informácií o celkovom VOS tj. aj o priestore V3, ktorý je po ukončení optimalizácie odstraný(obr.4).

Ako kritérium pre optimalizáciu, môže slúžiť už popísané energetické kritérium, menovito Hylleraasovo kritérium alebo minimalizácia kvadrátu rozdielu energie s celkovým VOS a energie vypočítanou s redukovaným priestorom.

Ešte úspešnejšie sú funkcionály založené na prekryvu vlnových funkcií. Napríklad pre post-CCSD metódy, môže byť použitá linearizovaná CCSD vlnová funkcia (44), vlnové funkcie prvého rádu a iné[17].

$$\mathcal{F} = \langle \psi_0 | T_{CCSD} | T_{CCSD}^{OVOS} | \psi_0 \rangle \quad (44)$$

kde T_{CCSD} sú excitačné operátory v úplnom VOS respektíve v redukovanom VOS $T_{CCSD}^{OVOS} = T_1^{OVOS} + T_2^{OVOS}$



obr.4 priestor obsadených a virtuálných orbitálov

$$T_2^{OVOS} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{a^*, b^* \\ i, j}} t_{ij}^{a^* b^*} a^{*\dagger} i b^{*\dagger} j$$

$$T_1^{OVOS} = \sum_{\substack{a^*, b^* \\ i, j}} t_{ij}^{a^* b^*} a^{*\dagger} i$$

kde indexy označené hviezdíčkou idú cez V1+V2 podpriestor. Následne sú vypočítané jednotlivé maticové elementy transformačnej matice \mathbf{U} buď v podobe

$$\mathbf{U} = e^{\mathbf{R}}$$

alebo

$$\mathbf{U} = \mathbf{R}$$

kde \mathbf{R} sú rotačné parametry. Keď sú jednotlivé maticové elementy matice \mathbf{U} rovné rotačným parametrom je potreba zaviesť ďalšiu podmienku ortogonalít v podobe Langragianovho multiplikátoru. Variovanie

optimalizačného funkcionálu a dodatočná podmienka ortogonalít dovolujú zostrojiť diagonalizovanú maticu \mathbf{D} v podpriestore optimalizovaných orbitálov s maticovými elementami

$$D_{a(V_2+V_3)b(V_2+V_3)} = \sum_{ij} \sum_{cd} t_{ij}^{ca(V_2+V_3)} t_{ij}^{db(V_2+V_3)} P_{cd} \quad (45)$$

$$P_{cd} = \sum_{e^*} U_{e^*c} U_{e^*d}$$

Následne je potreba diagonalizovať blok nových optimalizovaných orbitálov k získaniu orbitálnych energií. K vylepšeniu celkovej energie je následne možné použiť poznatku toho, že k najväčší príspevek ku korelační energii ma všeobecne energia MBPT(2) získaná zahrnutím úplného VOS (tato energie je vypočítaná vždy). Celková energie je potom vypočítaná zo súčtu energie pre úplný VOS MBPT(2) a rozdielu energií výslednej metódy (CCSD, CCSD(T),...) a energie pre MBPT(2) v redukovanom VOS.

$$E_{celk} = E_{MBPT(2)}^{fullVOS} - (E_{CCSD,...}^{OVOS} - E_{MBPT(2)}^{OVOS}) \quad (46)$$

Celkový čas môže následne klesnúť z dní na hodiny [7]

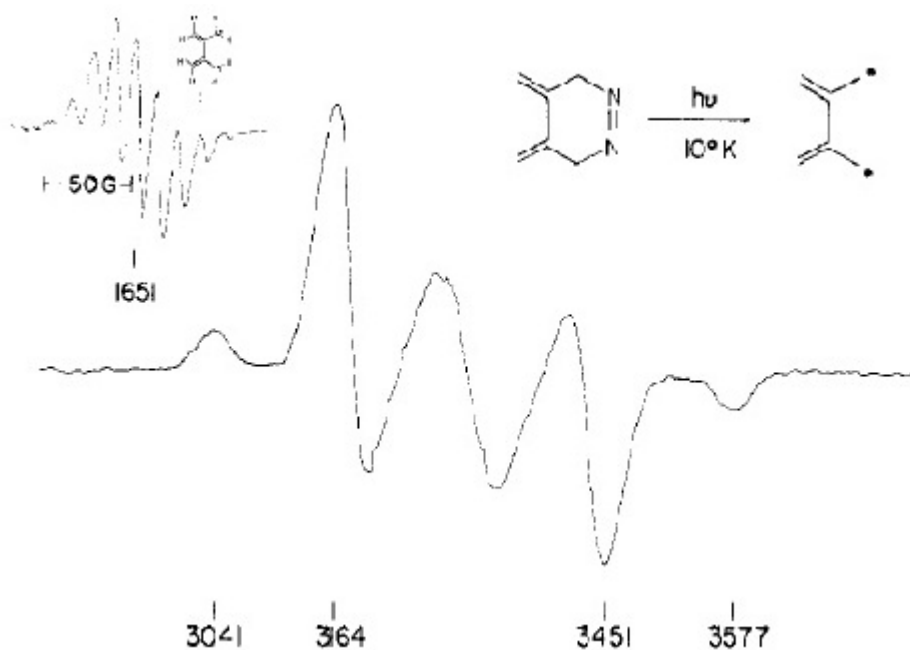
5 Metodika práce

5.1 Výber báze a optimalizácia geometrie

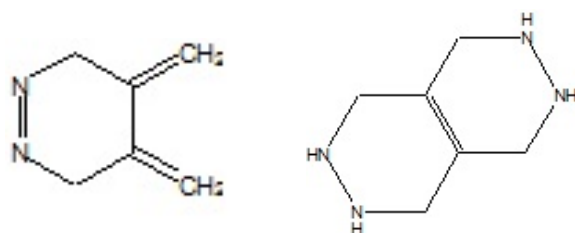
Študovanou molekulou bola molekula tetrametylénétánu (C_6H_8). Táto molekula bola poprvýkrát pripravená Paulom Dowdem v roku 1970, ktorý taktiež popísal jej EPR spektrum (obr.5). Paul Dowd syntetizoval túto molekulu ožarovaním xenónovou lampou z azo prekurzoru (obr.6), ktorý bol pripravený oxidáciou derivátu dihydrazínu (obr.7) ako jej základný stav označil triplet [16], niektoré neskoršie výpočty ale ukazujú, že najnižší stav je singlet [14]. Pre túto prácu bola použitá báza cc-pvdz pre optimalizáciu pomocou RMP2. Molekula bola optimalizovaná v geometrii tripletu pri 50.1° (tab. 1), singlet bol vypočítaný pri kolmom usporiadaní (90°). Samotné multireferečné výpočty boli uskutočnené s použitím báze 6-31G.

	$C_1 - C_2(\text{Å})$	$C_2 - C_3(\text{Å})$	$C_4 - C_2 - C_3(\text{stupne})$	twist (stupne)
triplet	1.499	1.398	118.9	50.1
singlet	1.499	1.398	118.9	90.0

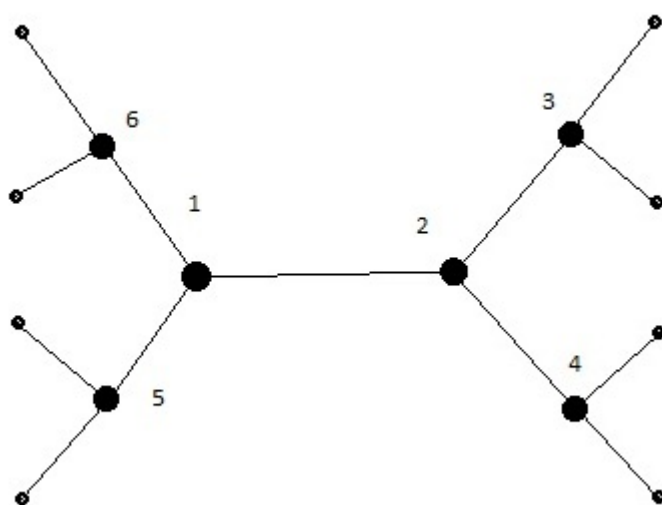
Tabulka 1: geometria



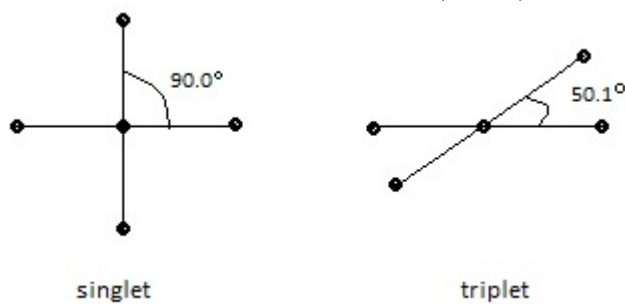
obr.5 ESR spektrum P. Dowd et al. *J. Am. Chem. Soc.*,108



obr.6 azoprecurzor obr.7 derivát dihydrazínu



obr.8 tetrametylénmetán (TME)



obr.9 "twisted" uhol

5.2 Výber výpočetnej metódy

Všetky výpočty boli počítané v programu ACES II (Advanced Concepts in Electronic Structure)[19], do ktorého bol implementovaný zdrojový kód pre výpočty pomocou metódy OVOS, následné multireferenčné výpočty boli počítané počítané v ACES II taktiež. Základom výpočtu bolo prevedenie HF výpočtov s použitím unrestricted metódy pre triplet a restricted open shell pre singlet. Následne boli spočítané vlnové funkcie v rámci metódy MBPT(2) a tie boli použité pre samotný výpočet nových virtuálnych orbitálov metódou OVOS.

Takto vytvorené vlnové funkcie v prípade singletu poslúžili ako nové vlnové funkcie pre výpočet energie tripletu pomocou Brillouine-Wignerovej metódy coupled clusters s použitím dvoj-referenčného determinantu. Ako aproximácia exponenciálneho rozvoja slúžila metóda CCSD. Táto metóda bola použitá pre jej nevelkú výpočetnú náročnosť pri výborných výsledkoch.

Pre porovnanie s výpočtami boli prevedené výpočty pomocou metódy Frozen Natural Orbitals, ktoré ako je ďalej uvedené poskytujú podobné výsledky ako jednoreferenčné výpočty coupled cluster metódou CCSD

6 Dáta

6.1 SR-CCSD

Výpočet OVOS bol prevedený v bázi cc-pvdz pre geometriu uvedenú v tabuľke 1. Z tabuľky je vidieť pokles výpočetného času pre post-OVOS metódu CCSD(tab.2)

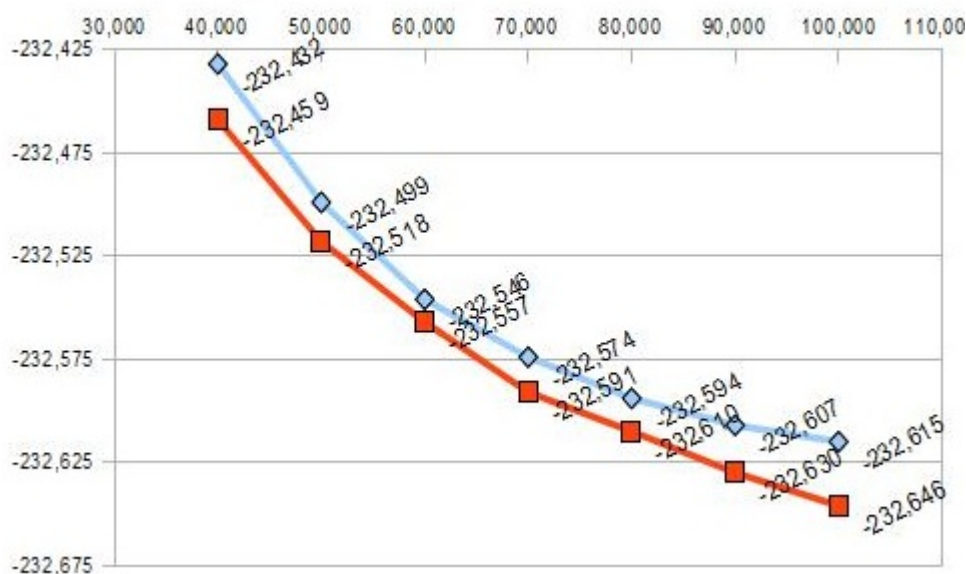
	Výpočetný čas(s)						
	Redukcia VOS						
stav	40	50	60	70	80	90	100
triplet	480	766	1098	1811	2811	3649	5037
singlet	496	679	1123	1969	2665	3212	4925

Tabulka 2: výpočetný čas

Pre 40%-nú redukciu VOS je viditeľný 80%-ný pokles potrebného výpočetného času v prípade tripletu, respektive 90% pre singlet. Takáto redukcia však ale so sebou prináša značný nárast vo výslednej energii(0,187 a.u. v prípade tripletu a 0,295 a.u. pre singlet). Energie pre iné hodnoty redukcie VOS sú uvedené v grafe 1. z výsledkou je možné vypovedať, že výsledné energie pred použitím MR metódy sú v súlade s teoriou OVOSu.[6] Tiež bol prevedený výpočet metódou FNO pre tripletný stav(tab. 2). Priemerný rozdiel medzi fno/ovos je 0,016 a.u. avšak pri metóde FNO dochádza k väčšej redukcii počítacieho času ako v prípade metódy OVOS, ktorá rieši redukciu VOS iteratívne.

	Energia(a.u.)					
	Redukcia VOS					
stav	40	50	60	70	80	90
fno/triplet	-232,421	-232,502	-232,574	-	-232,584	-
ovos/triplet	-232,459	-232,518	-232,557	-232,591	-232,610	-232,630

Tabulka 3: energia



graf 1 SR-CCSD S-T gap OVOS Triplet-červená
Singlet-modrá

6.2 BW-CCSD

Samotný výpočet BW-MRCC tripletného stavu tetrametylénu prebiehal v bázi cc-pvdz, ktorá poskytuje pre molekulu TME bázu o veľkosti 130 bázových funkcií, ktorá v prípade 40%-ného zníženia počtu orbitálov obsahuje 48 orbitálov, 58 pre 50%-nú atď. Ako referenčná vlnová funkcia (táto referenčná funkcia bola počítaná bez symetrie, čiže všetky jej MO patria do jednej ireducibilnej grupy)¹ slúžila vlnová funkcia získaná pomocou metódy UHF OVOS pre prípad singletného stavu v geometrii tripletu (tab.1). Na jej základe bol postavený dvoj-determinantný výpočet BW-CCSD energie tripletu (tab.4)

Tento výpočet ale nebol dokončený keďže efektívny Hamiltonián obsahoval komplexné čísla. Toto mohlo byť spôsobené blízkosťou energetických hladín a jej kvázi-degenerovaného charakteru, prípadne iným problémom technického alebo softwarového typu.

Ďalšou počítanou molekulou bol radikál metylénu CH_2 . Výpočet pre túto molekulu bol prevedení v bázi cc-pvtz, ktorá poskytuje 65 bázových funkcií. Referenčná vlnová funkcia bola spočítaná pre jedno-determinantný singlet

¹toto bolo spôsobené neexistujúcou implementáciou zdrojové kódu pre počítanie BW-CCSD pre symetrie väčšie ako je symetria C1

metódou UHF-OVOS a následne použitá v BW-CCSD. V tabuľke 4 sú uvedené jednotlivé hodnoty BW-CCSD energie pre triplet stav metylénu a jejích zodpovedajúce redukované podpriestory virtuálnych orbitálov.

Tabuľka 4: BW-CCSD

Energia(a.u.),báza cc-pvtz							
Redukcia VOS							
stav	40	50	60	70	80	90	100
$E_{\text{SR-CCSD}^{\text{singlet}}}$	-39,0416	-39,0473	-39,0510	-39,0522	-39,0534	-39,0538	-39,0541
$E_{\text{BW-CCSD}}$	-39,0428	-39,0487	-39,0535	-39,0547	-39,0568	-39,0573	-39,0581
Počet virt. orbitálov	24	30	37	43	49	55	61

6.3 Mk-CCSD

Ďalšia multireferenčná metóda, ktorá bola použitá bola metóda Mk CCSD. Postup tohto výpočtu bol úplne analogický výpočtu pomocou metódy BW-CCSD. Výsledné údaje sú uvedené v tab. 6 spolu s energiami pre SR-CCSD v singletovom stave.

Tabuľka 5: Mk-CCSD

Energia(a.u.),báza cc-pvtz							
Redukcia VOS							
stav	40	50	60	70	80	90	100
$E_{\text{SR-CCSD}^{\text{singlet}}}$	-39,0416	-39,0473	-39,0510	-39,0522	-39,0534	-39,0538	-39,0541
$E_{\text{Mk-CCSD}}$	-39,0426	-39,0484	-39,0530	-39,0542	-39,0560	-39,0565	-39,0570
Počet virt. orbitálov	24	30	37	43	49	55	61

7 Záver

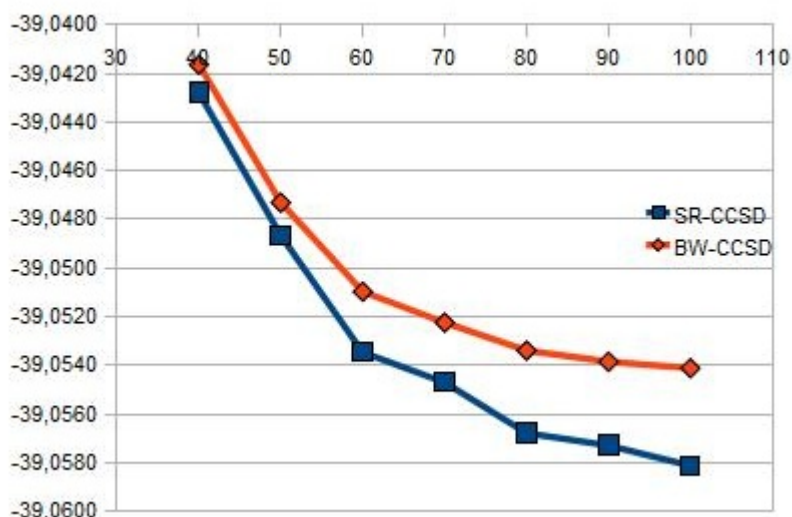
7.1 Výsledky

Z výsledkov získaných pomocou OVOS pre BW-CCSD a Mk-CCSD je vidno, že redukcia do 80% poskytuje výsledky v rámci chemickej presnosti (1,5 kcal/mol). Ešte väčšia redukcia do 70% poskytuje uspokojivé výsledky pri skratení času o 61% v prípade BW-CCSD.

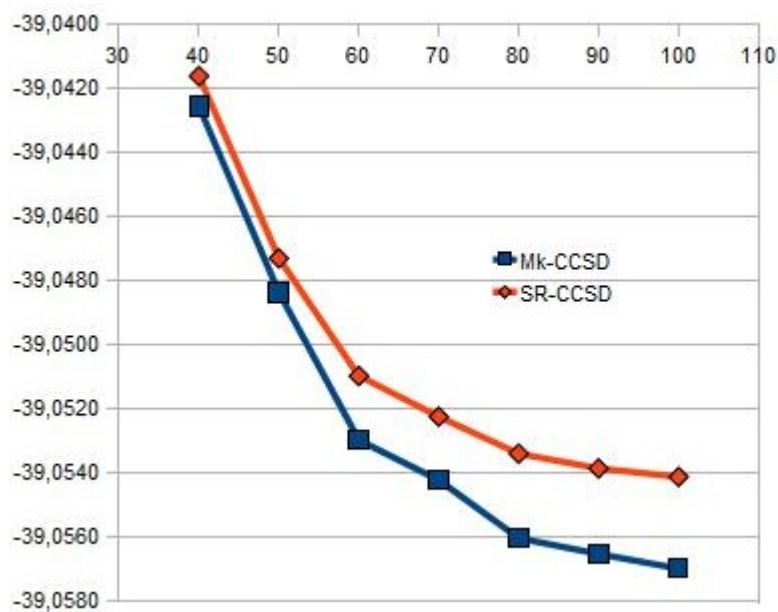
Tabulka 6: Rozdiel medzi energiou full VOS a OVOS

stav	Zmena energia(kcal/mol),báza cc-pvtz					Redukcia VOS	
	40	50	60	70	80	90	
$\Delta E_{\text{SR-CCSD}^{singlet}}$	7,8243	4,2692	1,9719	1,1750	0,4539	0,1662	
$\Delta E_{\text{Mk-CCSD}}$	9,0225	5,3922	2,5105	1,7293	0,5957	0,2878	
$\Delta E_{\text{BW-CCSD}}$	9,6119	5,9314	2,9218	2,1443	0,8364	0,5204	

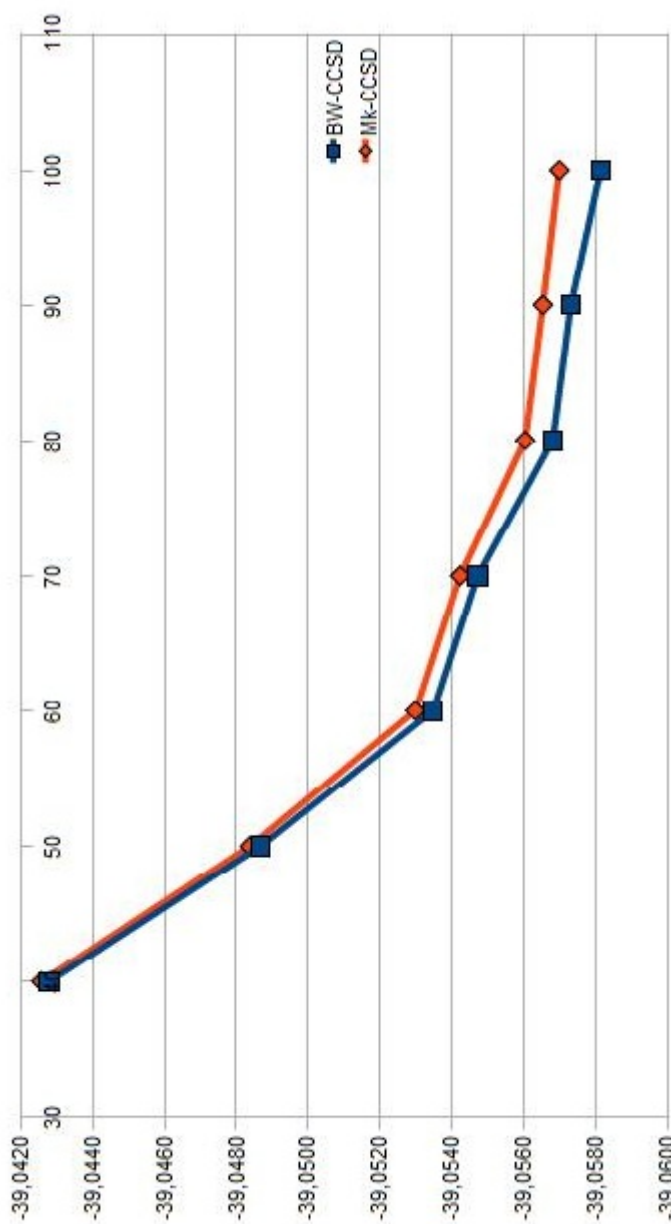
Z grafov 2.-4. vypláva, že BW-CCSD dosahuje najnižšej energie avšak za cenu väčšieho rozdielu energií medzi energiou *full* VOS a energiou pre OVOS a taktiež za dlhší počítaný čas, v priemere 15% počítacieho času výpočtov pomocou metódy Mk-CCSD. Najdlhšie trvajúcou sa ale ukázala samotná procedúra OVOS a jej iterácie transformácií orbitálov, pre jednotlivé hodnoty redukcii boli potrebné časy skoro 5krát dlhšie ako u post OVOS metód MK-CCSD a BW-CCSD.



graf 2 Závislosť energie BW-CCSD,SR-CCSD na redukcii VOS



graf 3 Závislosť energie Mk-CCSD,SR-CCSD na redukcii VOS



graf 4 Porovnanie zúvislostí Mk-CCSD a BW-CCSD

Z výsledkov je teda možné vyvodiť pre prípad použitia referenčnej vlnovej funkcie získanej pomocou metódy OVOS zo singletného stavu metylénu, že metóda OVOS je schopná úspešne získať 99,963% energie systému s *full* VOS a 99,964% respektíve. Metóda OVOS sa taktiež osvedčila ako metóda, ktorá dokáže pre 20%-nú redukciu podpriestoru virtuálnych orbitálov zaistiť hodnoty, ktoré zodpovedajú intervalu chemickej presnosti hodnôt

vypočítaných pre *full* VOS.

Metóda OVOS sa javí ako úspešný nástupca metód ako je FNO, ANO¹ a ďalšie, schopných znížiť počítacie nároky o 20-30% a zachovať väčšinu hodnôt systému bez akejkoľvek redukcie.

7.2 Diskusia

Nemožnosť vypočítania post OVOS výpočtov pre tetrametylénmetán je možné prisudzovať buď prílišnej blízkosti jednotlivých energetických hladín, nemožno tiež vylúčiť technickú chybu v zdrojovom kóde programu ACES II, ktorá nebola doteraz odhalená.

V prípade metylénu je možné očakávať ďalšie zlepšenie, keďže báza cc-pvtz pre molekulu metylénu obsahuje len 65 bázových funkcií, je teda na mieste očakávať podstatne väčšie skrátenie nároku na počítací čas pre báze ako sú cc-pv5z, cc-pvqz a ďalšie, kedy sa ukazuje najväčšia sila metódy OVOS ako nástroja schopného značne zredukovať počet virtualných orbitálov a zachovať požadovanú presnosť danej post Hartree-Fockovskej metódy.

Iné zlepšenia možno hľadať priamo v metóde OVOS v podobe novej implementácie funkcionálov postavených či už na prekryvových funkcionálov alebo iných.

¹Approximate Natural Orbitals

8 Dodatok

8.1 Variačný princíp

Variačný teorém stanovuje, že pre systém popísaný Hamiltonianom \hat{H} a akákoľvek vlnová funkcia splňujúca okrajové podmienky a podmienku ortonormality splňuje rovnicu (48)

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \geq E_0 \quad (47)$$

kde E_0 je skutočná minimalná energia. Tento teorém nám dovoľuje minimalizovať energiu prostým optimalizovaním vlnovej funkcie. Definujme integrál I ako

$$\begin{aligned} I &= \langle \psi | \hat{H} - E_0 | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - \langle \psi | E_0 | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle - E_0 \end{aligned} \quad (48)$$

zavedením funkcie ψ ako lineárnej kombinácie funkcií $\psi = \sum_i c_i \chi_i$

$$I = \left\langle \sum_i c_i \chi_i \left| \hat{H} - E_0 \right| \sum_k c_k \chi_k \right\rangle$$

keďže $\hat{H} \chi_j = E_j \chi_j$ môžeme rovnici prepísať na

$$I = \sum_i \sum_k c_i^* c_k [E_k - E_0] \langle \chi_i | \chi_k \rangle$$

vypočítaním sumy idúcej cez k dostávame

$$\begin{aligned} &= \sum_i c_i^* c_i [E_i - E_0] \\ &= \sum_i |c_i|^2 [E_i - E_0] \end{aligned} \quad (49)$$

E_0 ako najnižšia energie je vždy väčšia ako E_i a kvadrát reálneho čísla je vždy kladný potom

$$I \geq 0 \quad (50)$$

9 Bibliografie

Reference

- [1] Neil S. Ostlund Attila Szabo. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. McGraw-Hill, 1982.
- [2] Rodney J. Bartlett. Coupled-cluster approach to molecular structure and spectra: A step toward predictive quantum chemistry. *J. Phys. Chem.*, 93(5):1697–1708, 1989.
- [3] James A. Franz Carl Sosa, Jan Geerstsens. Selection of the reduced virtual space for correlation calculations. an application to the energy and dipole moment of h₂o. *Chem. Phys. Letters*, 112:7115–7123, 1989. 17
- [4] Christhoper J. Cramer. *Essentials of computational chemistry: theories and models*. Wiley, 2005.
- [5] Clifford E. Dykstra. *Theory and applications of computational chemistry: the first forty years*. Elsevier, 2005.
- [6] Michal Pitonak et al. Optimized virtual orbitals for correlated calculations: Towards large scale ccsd(t) calculations of molecular dipole moments and polarizabilities. *J. Mol. Struc.*, 768:79–89, 2006. 16, 24
- [7] Pavlina Dedikova et al. Toward more efficient ccsd(t) calculations of intermolecular interactions in model hydrogen-bonded and stacked dimers. *J. Phys. Chem. A*, 112:7115–7123, 2008. 20
- [8] J. Fiser. *Uvod do molekulove symetrie*. SNTL, 1980.
- [9] Donald D. Fitts. *PRINCIPLES OF QUANTUM MECHANICS: as Applied to Chemistry and Chemical Physics*. Cambridge University Press, 2002.
- [10] J. Grotendorst. *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, Proceedings*. John von Neumann Institute for Computing, 2000.
- [11] Rodney J. Bartlett Isaiah Shavitt. *Many-body methods in chemistry and physics*. Cambridge University Press, 2009.

- [12] J.Fiser. *Uvod do kvantove chemie*. SNTL, 1988.
- [13] J.Formanek. *Uvod do kvantove teorie pole I, II*. Academia, 2005.
- [14] Petr Carsky Jiri Pittner, Petr Nachtigall. State-specific brillouin-wigner multireference couple cluster study of the singlet-triplet separation in the tetramethyleneethane diradical. *J. Phys. Chem. A*, 105:1354–1356, 2001. 21
- [15] Xiangzhu Li Jozef Paldus. Coupled-cluster approaches and quasi-degeneracy: An historical slice. http://www.int.washington.edu/talks/WorkShops/int_08_2a/People/Paldus_J/Paldus2.pdf, July 2008. 14
- [16] Yi Hyon Paik Paul Dowd, Wonghill Chang. Tetramethyleneethane, a ground-state triplet. *J Am. Chem. Soc.*, 108:7416–7417, 1986. 21
- [17] J.Pittner P.Carsky, J.Paldus. *Recent progress in coupled cluster methods*. Springer Link, 2010. 18
- [18] David C. Young. *COMPUTATIONAL CHEMISTRY A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. Wiley Interscience, 2001.
- [19] ACES II is a program product of the Quantum Theory Project, University of Florida. Authors: J.F. Stanton, J. Gauss, S.A. Perera, J.D. Watts, A.D. Yau, M. Nooijen, N. Oliphant, P.G. Szalay, W.J. Lauderdale, S.R. Gwaltney, S. Beck, A. Balková, D.E. Bernholdt, K.K. Baeck, P. Rozyczko, H. Sekino, C. Huber, J. Pittner, W. Cencek, D. Taylor, and R.J. Bartlett. Integral packages included are VMOL (J. Almlöf and P.R. Taylor); VPROPS (P. Taylor); ABACUS (T. Helgaker, H.J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen, and P.R. Taylor); HONDO/GAMESS (M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery).