Automatizált módszerek a kvantumkémiában

KÁLLAY MIHÁLY

MTA doktori értekezés

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék Budapest, 2012

Előszó

A modern kvantumkémia egyik fő célkitűzése a kémiai pontosság elérése. Ez a törekvés alapvetően két korlátba ütközik. Egyrészről egy kvantumkémiai módszer általában annál bonyolultabb, minél pontosabb eredményeket szolgáltat, és egy bizonyos határon túl a módszerek implementálása gyakorlatilag lehetetlen a hagyományos programozási technikákkal. Másrészről a kvantumkémiai módszerek számításigénye gyorsan nő a pontossággal, ami a gyakorlatban komoly korlátot jelent a vizsgálható rendszerek méretére nézve.

Az elmúlt évtizedben olyan automatizált programozási technikákat fejlesztettünk ki, amelyek megoldást nyújtanak az első problémára [1–4]. Módszerünk képes tetszőlegesen bonyolult kvantumkémiai modell egyenleteinek automatikus levezetésére és megoldására. Az eljárást sikeresen alkalmaztuk a legpontosabb ab initio elmélet, a coupled-cluster (CC) módszer implementálására [1]. Az automatizált technikákat felhasználtuk multireferencia coupled-cluster (MRCC) módszerekre [1, 7, 9] valamint az energia deriváltjainak a számítására is [2–4]. Kutatásaink nyomán lehetővé vált a kémiai tulajdonságok (geometria, dipólus- és magasabb momentumok, rezgési frekvenciák és intenzitások, NMR kémiai eltolódások, polarizálhatóságok, gerjesztési energiák, átmeneti valószínűségek, stb.) meghatározása tetszőleges pontossággal kisebb molekulákra. Módszereink relativisztikus kiterjesztése révén már a nehezebb elemekből álló molekulákra is végezhetők pontos számítások [8].

Jelentős előrelépést értünk el a második probléma megoldásának irányában is. Olyan nagy pontosságú modelleket fejlesztettünk ki, amelyek számításigénye jobban skálázódik a rendszer méretével, azaz az elektronok és a bázisfüggvények számának alacsonyabb hatványától függ, mint a korábbi módszereké [5, 6, 10]. Perturbatív közelítő CC módszereket dolgoztunk ki, amelyek pontossága hasonló az eredeti CC modellekéhez, azonban számításigényük jóval alacsonyabb [5, 6]. A skálázódást sikerült tovább csökkentenünk a hullámfüggvényekben szereplő paraméterek számának a redukálásával, az elhanyagolható paraméterek kiszűrésével. Ezeknek a közelítő módszereknek a segítségével már 10-15 atomos molekulákra is végezhetők számítások kémiai pontossággal, a legutóbb kidolgozott lokális CC módszereink pedig megnyitják az utat a nagyobb

molekulák pontos elméleti leírása felé [10]. A kifejlesztett szoftverek mindenki számára szabadon elérhetőek, számos más kutatócsoportban is használják azokat nagy pontosságú számításokra [43].

Az értekezés a felvázolt kutatómunka eredményeit összegzi, amelyeket az Eötvös Loránd Tudományegyetem Elméleti Kémiai Tanszékén, a Mainz-i Egyetem Fizikai Kémia Intézetében és a Budapest Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszékén 2002. és 2011. között értem el. A disszertáció a fent említett tíz publikációra épül [1–10], ezek anyagát tartalmazza, elméleti és történeti bevezetőkkel valamint néhány példával kiegészítve. A fenti tíz közlemény, és így a dolgozat is a kvantumkémiai módszerfejlesztési kutatások legfontosabb eredményeit foglalja össze. A kidolgozott automatizált technikákat kiterjedten alkalmaztuk további módszerfejlesztési kutatásokban [19, 20, 26–30, 33, 37, 42], a kifejlesztett módszerekkel tesztszámításokat ("benchmark") végeztünk számos molekulára [14, 18, 23, 32, 39, 41], és nagy pontossággal meghatároztuk több, mint 80 atom, molekula, gyök, molekulakomplex fizikai és kémiai tulajdonságait [11–13, 15–17, 21, 22, 24, 25, 31, 34–36, 38, 40]. A dolgozatban nem tárgyaljuk részletesen ezeknek a kutatásoknak az eredményeit, de több helyen megemlítjük őket.

A disszertáció nem időrendben, hanem logikai sorrendben tárgyalja az eredményeket, amelyek hét főbb témakörbe csoportosíthatók: a coupled-cluster módszerek automatikus implementálása (1. fejezet; 1. közlemény), multireferencia CC módszerek (2. fejezet; 7. és 9. közlemény), analitikus deriváltak számítása (3. fejezet; 2. és 3. közlemény), gerjesztett állapotok tulajdonságainak számítása (4. fejezet; 4. közlemény), perturbatív CC közelítések (5. fejezet; 5. és 6. közlemény), csökkentett skálázódású CC módszerek (6. fejezet; 10. közlemény), és relativisztikus CC módszerek (7. fejezet; 8. közlemény).

Tartalomjegyzék

| 1 | A coupled-cluster módszerek automatizált implementálása ϵ | | | | | | | |
|----------|--|--|----|--|--|--|--|--|
| | 1.1. | Bevezető megjegyzések | 6 | | | | | |
| | 1.2. | A coupled-cluster elmélet | 8 | | | | | |
| | 1.3. | .3. A kontrakciók és az intermedierek | | | | | | |
| | 1.4. | 4. A diagramok előállítása | | | | | | |
| | 1.5. | A diagramok faktorizációja | 16 | | | | | |
| | 1.6. | A kontrakciók kiszámítása | 19 | | | | | |
| | 1.7. | Aktív terekre épülő CC módszerek implementálása $\ .\ .\ .\ .$ | 24 | | | | | |
| 2 | Multireferencia CC módszerek | | | | | | | |
| | 2.1. | Bevezető megjegyzések | 33 | | | | | |
| | 2.2. | Az SRMRCC módszer | 35 | | | | | |
| | | 2.2.1. Elmélet | 35 | | | | | |
| | | 2.2.2. Alkalmazások | 37 | | | | | |
| | 2.3. | Az SSMRCC módszer | 40 | | | | | |
| | | 2.3.1. Elmélet | 40 | | | | | |
| | | 2.3.2. Implementáció | 41 | | | | | |
| | | 2.3.3. Alkalmazások | 46 | | | | | |
| | 2.4. | Módosított SSMRCC módszerek | 49 | | | | | |
| | | 2.4.1. Elmélet | 49 | | | | | |
| | | 2.4.2. Alkalmazások | 52 | | | | | |
| 3 | Ana | alitikus energiaderiváltak CC és CI módszerekre | 55 | | | | | |
| | 3.1. | Bevezető megjegyzések | 55 | | | | | |
| | 3.2. | Első deriváltak | | | | | | |
| | | 3.2.1. Elmélet | 57 | | | | | |
| | | 3.2.2. Implementáció | 60 | | | | | |
| | | 3.2.3. Alkalmazások | 66 | | | | | |
| | 3.3. | Második deriváltak | 69 | | | | | |
| | | 3.3.1. Elmélet | 69 | | | | | |
| | | 3.3.2. Implementáció | 71 | | | | | |

| Tartalomjegyzék 5 | | | | | |
|-------------------|---|--|--|--|--|
| | 3.3.3. Alkalmazások | | | | |
| 4 | Gerjesztett állapotok számítása CC és CI módszerekkel 78 | | | | |
| | 4.1. Bevezető megjegyzések | | | | |
| | 4.2. Elmélet | | | | |
| | 4.3. Implementáció | | | | |
| | 4.4. Alkalmazások | | | | |
| 5 | Perturbatív CC módszerek 89 | | | | |
| | 5.1. Bevezető megjegyzések | | | | |
| | 5.2. Elmélet | | | | |
| | 5.2.1. Perturbációszámítás CC hullámfüggvényekkel 91 | | | | |
| | 5.2.2. Kanonikus HF referenciaállapot | | | | |
| | 5.2.3. Nemkanonikus HF referenciaállapot | | | | |
| | 5.3. Implementáció \ldots | | | | |
| | 5.4. Alkalmazások $\ldots \ldots 106$ | | | | |
| 6 | A CC módszerek skálázódásának csökkentése 108 | | | | |
| | 6.1. Bevezető megjegyzések | | | | |
| | 6.2. Elmélet | | | | |
| | 6.3. Alkalmazások | | | | |
| 7 | Relativisztikus CC és CI módszerek 121 | | | | |
| | 7.1. Bevezető megjegyzések | | | | |
| | 7.2. Elmélet és implementáció | | | | |
| | 7.3. Alkalmazások | | | | |
| 8 | Függelék 131 | | | | |
| | 8.1. Tézisek | | | | |
| | 8.2. Köszönetnyilvánítás | | | | |

1. fejezet

A coupled-cluster módszerek automatizált implementálása

1.1. Bevezető megjegyzések

A klasztersorfejtést Cížek vezette be a kvantumkémiába [44–47], aki megadta a coupled-cluster egyenleteket arra az esetre, amikor csak kétszeres gerjesztéseket tartalmaz a klaszteroperátor (CC doubles, CCD) valamint a módszer lineáris közelítését (linearized CC, LCC) is javasolta. Purvis és Bartlett vezette le és implementálta az összes egyszeres és kétszeres gerjesztést kezelő coupled-cluster singles and doubles (CCSD) eljárást [48]. A CC közelítést, amely a háromszoros gerjesztéseket is leírja. Lee és munkatársai fejlesztették ki [49], és az első számítási eredményeket Noga és Bartlett mutatta be [50]. Később a teljes CC singles, doubles, triples, and quadruples (CCSDTQ) módszert Kucharski és Bartlett [51, 52] valamint Oliphant és Adamowicz [53] vezette be. Egy perturbációs eljárást publikáltak az ötszörös gerjesztések kezelésére is [54]. A CC elmélet spin-adaptálása Paldus vezetésével történt meg [55–62]. Többen beszámoltak a CC módszerek programkódjainak automatikus generálásáról másodkvantált formalizmus segítségével [57, 63, 64]. A megfelelő egyenletek levezetésének nagy nehézsége miatt, azonban a magasabb (5, 6, ... -szoros) gerjesztéseket nem alkalmazták explicit formában a CC elméletekben.

Bár az egyszerűbb CC módszerek, mint a CCSD képleteit le lehet vezetni csupán a fermion antikommutációs szabályok alapján [48], sőt a CCD egyenleteket a Slater-szabályok segítségével is levezették [65], a diagrammatikus technikák hasznossága a mátrixelemek számolásában már a CC elmélet kezdeteitől világossá vált. A Feynman-típusú diagramok fogalma a soktest perturbációszámításból (many-body perturbation theory, MBPT) származik. A kvantumkémiában a Goldstone- [66], Hugenholtz- [67] és a Brandow-féle (antiszimmetrizált) [68] diagramok a legelterjedtebbek. A diagrammatikának

1.1. Bevezető megjegyzések

a kvantumkémiában Čížek és Paldus [44, 56, 69] valamint Bartlett és munkatársai [70, 71] nyitottak utat. Az MBPT [72, 73] és a CC diagramok [71, 74] generálása tetszőleges rendig megoldott. (További referenciákért a diagrammatikával kapcsolatban lásd pl. a 69. és 71. hivatkozásokat).

A nemlineáris CC egyenleteket általában iterációval oldják meg [75, 76], amit rendszerint Newton–Raphson [77], direct inversion in the iterative subspace (DIIS) [78] vagy más konvergencia-gyorsító eljárással kombinálnak. Chiles és Dykstra leírtak egy elektronpárokon alapuló módszert a CCD egyenletek megoldására az egyszeres gerjesztések közelítő figyelembevételével [79]. A CCD és más közelítő CC hullámfüggvények megkaphatók a "dressed Hamiltonian" formalizmusban iteratív diagonalizálással [80]. Néhány matematikai eljárást is kidolgoztak a nemlineáris CC egyenletek összes megoldásának a kiszámítására [81–83] és a CCD [83–86], CCSD és CCDQ (CC doubles and quadruples) szinten alkalmazták őket négy hidrogénatomra különböző geometriáknál [83–88].

A konfigurációs kölcsönhatás (configuration interaction, CI) elméletben a string- vagy determináns-alapú CI formalizmus azon módszerek egyike, amelyek képesek a magas gerjesztések hatékony kezelésére a hullámfüggvényben [89–93]. Először Knowles és Handy javasolták [89] Siegbahn felismerése nyomán, miszerint egy direkt-CI procedúra csak az egyelektron csatolási állandók tárolását és feldolgozását igényli, annak következtében, hogy az egységfelbontást beillesztjük a megfelelő mátrixelemekbe [94]. Teljes (full) CI (FCI) kódjuk számításigénye $\frac{1}{4}Nn_b^4$ volt, ahol N a determinánsok száma és n_b a bázisfüggvények számát jelöli. Többen továbbfejlesztették ezt az első alkalmazást. Olsen és munkatársai megmutatták, hogyan lehet az algoritmus sebességét növelni a ciklusok szerkezetének effektív szervezésével [90]. Tanulmányozták a formalizmus alkalmazhatóságát csonkolt CI módszerek esetére is. Zarrabian és kollégái az $(n_{\alpha}-2)$ -elektronos Hilbert-tér egységfelbontását használták a direkt CI eljárás során felépített σ -vektor számolására, ahol n_{α} az alfa elektronok száma [91, 95]. Egy harmadik algoritmust mutatott be Bendazzoli és Evangelisti, akik szintén kiküszöbölték az egységfelbontást a kételektronos csatolási állandók felépítésével [92]. Az utóbbi három algoritmus $\frac{3}{2}Nn_{\alpha}^2n_{\nu\alpha}^2$ szerint skálázódik, feltéve, hogy $n_{\alpha} = n_{\beta}, n_{\beta}$ a béta elektronok száma és $n_{v\alpha} = n_b - n_{\alpha}$.

Az 2000-es évek elején speciális algoritmusokat fejlesztettek ki három különböző csoportban [96–101], amelyekkel megkaphatjuk a CC egyenletek megoldását tetszőleges gerjesztésekkel, és sikeresen alkalmazták őket kisebb modellrendszerekre [102, 103]. Közös tulajdonságuk, hogy determináns-alapú CI algoritmus segítségével oldják meg a CC egyenleteket. Mindhárom módszer számítási költsége durván $n_o^{n+2}n_v^{n+2}$ szerint skálázódik, ahol *n* a legmagasabb gerjesztés a klaszteroperátorban, n_o és n_v rendre a betöltött és a virtuális molekulapályák (molecular orbital, MO) száma. Következésképpen költségeik lemaradnak a hagyományos, MBPT formalizmuson alapuló CC eljárások mö-

1. fejezet: A coupled-cluster módszerek automatizált implementálása

gött, amelyek $n_o^n n_v^{n+2}$ -vel skálázódnak.

Az első "jól skálázódó" általános CC algoritmust, amely tehát úgy skálázódik, mint a hagyományos implementációk, de tetszőleges gerjesztést kezelni tud, 2001-ben fejlesztettük ki [1, 104]. Módszerünkben, amely a hagyományos MBPT-alapú CC formalizmust és a string-alapú CI technikákat kombinálja, a különböző CC közelítések egyenleteit automatizálva vezetjük le és oldjuk meg. Az automatizált módszer lehetővé tette a magasabb gerjesztéseket figyelembe vevő CC modellek hatékony implementációját és így a Schrödinger-egyenlet pontosabb megoldását. A kifejlesztett programokat kiterjedten alkalmazzák nagy pontosságú számításokra [105], és kutatásaink nyomán számos további automatizált módszerfejlesztési projekt indult [100, 106–134].

A fejezet további részében – a CC elmélet rövid bevezetése után – az általunk korábban kifejlesztett, egy determinánsra épülő modellek automatizált implementálására szolgáló technika részleteit tárgyaljuk [104], majd megmutatjuk, hogy miként lehet ezt a technikát az aktív tereket használó módszerekre általánosítani [1]. Ez a diszkusszió alapját képezi a következő fejezeteknek is, ahol az automatizált algoritmusok alkalmazását mutatjuk be különböző problémák megoldására.

1.2. A coupled-cluster elmélet

A coupled-cluster hullámfüggvényt kifejezhetjük egy exponenciális hullámoperátor segítségével, amely egy referenciafüggvényre hat:

$$|\Psi\rangle = \mathbf{e}^T |0\rangle, \tag{1.1}$$

ahol $|0\rangle$ egy determináns, legtöbbször a Hartree–Fock (HF) hullámfüggvény, \hat{T} az ún. klaszteroperátor. A \hat{T} operátort tagokra bontjuk a gerjesztő
operátorok gerjesztési szintje szerint:

$$\hat{T} = \sum_{k=1}^{n} \hat{T}_k,$$
 (1.2)

ahol a

$$\hat{T}_{k} = \sum_{\substack{a_{1} < a_{2} \cdots < a_{k} \\ i_{1} < i_{2} \cdots < i_{k}}} t_{i_{1}i_{2}\dots i_{k}}^{a_{1}a_{2}\dots a_{k}} a_{1}^{+}i_{1}^{-}a_{2}^{+}i_{2}^{-}\dots a_{k}^{+}i_{k}^{-}$$

$$= \frac{1}{(k!)^{2}} \sum_{\substack{a_{1},a_{2},\dots,a_{k} \\ i_{1},i_{2},\dots,i_{k}}} t_{i_{1}i_{2}\dots i_{k}}^{a_{1}a_{2}\dots a_{k}} a_{1}^{+}i_{1}^{-}a_{2}^{+}i_{2}^{-}\dots a_{k}^{+}i_{k}^{-}$$

$$(1.3)$$

operátor k-szoros gerjesztéseket tartalmaz a $t_{i_1i_2...i_k}^{a_1a_2...a_k}$ amplitúdókkal szorozva. A továbbiakban a tudományterületen szokásos konvencióhoz tartjuk magunkat, miszerint az i, j, k, ... (a, b, c, ...) indexek betöltött (virtuális) pályákra

8

1.2. A coupled-cluster elmélet

utalnak a referenciafüggvényben, míg a p, q, r, \ldots indexek tetszőleges pályákat jelentenek. Behelyettesítve $|\Psi\rangle$ -t a Schrödinger-egyenletbe, beszorozva azt e^{- \hat{T}}-vel, és a $|0\rangle$ valamint a $|\Psi_{i_1i_2...i_k}^{a_1a_2...a_k}\rangle = a_1^+i_1^-a_2^+i_2^-...a_k^+i_k^-|0\rangle$ k-szorosan gerjesztet determinánsok halmazára projektálva megkapjuk a CC egyenletek leggyakrabban használt, energiafüggetlen formáját:

$$\langle 0|\mathrm{e}^{-T}\hat{H}\mathrm{e}^{T}|0\rangle = E \tag{1.4}$$

$$\langle \Psi_{i_1 i_2 \dots i_k}^{a_1 a_2 \dots a_k} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | 0 \rangle = 0 \quad (k = 1, \dots, n),$$
 (1.5)

ahol E a teljes CC energia. A Hamilton-operátort a \hat{H}_N korrelációs energia operátorral (normálsorrendű Hamilton-operátor, normal-ordered Hamiltonian) is helyettesíthetjük, amelyben a keltő és eltüntető operátorok a $|0\rangle$ determinánshoz, mint Fermi-vákuumhoz képest normálsorrendben vannak. Jelöljük a Hamilton-operátor $|0\rangle$ determinánssal képezett várható értékét E_0 -lal. Mivel $\hat{H}_N = \hat{H} - E_0$, a CC egyenletek átírhatók a fentiekkel ekvivalens

$$\langle 0|\mathrm{e}^{-T}\hat{H}_N\mathrm{e}^T|0\rangle = E_{\mathrm{CC}} \tag{1.6}$$

$$\langle \Psi_{i_1 i_2 \dots i_k}^{a_1 a_2 \dots a_k} | e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}} | 0 \rangle = 0 \quad (k = 1, \dots, n)$$
 (1.7)

formába, ahol $E_{\rm CC}$ a CC korrelációs energiát jelöli, azaz $E = E_0 + E_{\rm CC}$. A továbbiakban, az egyszerűség kedvéért, azt a CC hullámfüggvényt, amely magában foglal minden *n*-szeres vagy alacsonyabb gerjesztést ${\rm CC}(n)$ -nel fogjuk jelölni. Hasonlóan ${\rm CI}(n)$ jelzi azt a CI módszert, amely az előbbi gerjesztéseket kezeli. Például CC(2) azonos a CCSD-vel CC(3) a CCSDT-vel, s.í.t.

A CC egyenletek egyszerűsíthetők, ha kihasználjuk, hogy az $e^{-\hat{T}}\hat{H}_N e^{\hat{T}}$ operátor csak kapcsolt (connected) tagokból áll:

$$e^{-\hat{T}}\hat{H}_{N}e^{\hat{T}} = \{\hat{H}_{N}e^{\hat{T}}\}_{C}$$

$$= \{\hat{H}_{N}\left(1+\hat{T}_{1}+\hat{T}_{2}+\hat{T}_{3}+\dots+\frac{1}{2!}\hat{T}_{1}^{2}+\hat{T}_{1}\hat{T}_{2}+\frac{1}{3!}\hat{T}_{1}^{3}+\hat{T}_{1}\hat{T}_{3}+\dots\right)\}_{C},$$

$$(1.8)$$

ahol a C index a kapcsolt diagramok kizárólagos jelenlétére utal a megfelelő kifejezésekben. Feltételezve, hogy a Hamilton-operátor legfeljebb csak kételektron-operátorokból áll, csak azok a tagok adnak járulékot az exponenciális kifejtésében a fenti egyenletben, amelyek a klaszteroperátor negyedik vagy alacsonyabb hatványát tartalmazzák.

A CC egyenletekben levezetésére nagy mértékben megkönnyíthető Feynman-típusú diagramok alkalmazásával. Mi antiszimmetrizált diagramokat fogunk használni, és Kucharski és Bartlett [51, 71] jelöléseivel ábrázoljuk őket,

10 1. fejezet: A coupled-cluster módszerek automatizált implementálása

amelyeket széles körben használnak a CC elméletben [49, 50, 52]. A diagramok azon vonalait (illetve a megfelelő indexeket), amelyek szummázó indexeket hordoznak szabadnak (free lines), míg a többit, amelyeket a projektáló determináns meghatároz rögzítettnek (fixed lines) nevezzük. Emellett a belső (internal) elnevezés azokra a vonalakra fog utalni, amelyek egy kölcsönhatási csúcsot (interaction vertex) egy \hat{T} csúccsal (\hat{T} vertex, amplitude vertex) kötnek össze.

A következő alfejezetben megmutatjuk, hogy a CC egyenletekben megjelenő nemlineáris tagok számítása visszavezethető egyszerű, lineáris műveletekre, az ún. kontrakciókra, amelyek felírhatóak egy általános, módszertől független formában. Ezen a felismerésen alapulva egy automatizált eljárást javasolunk a CC egyenletek megoldására, amely alapvetően három lépésből áll: a CC egyenletek levezetése diagramok segítségével (1.4. rész), a CC számolás művelet- és tárolásigényének optimalizálása (1.5. rész), és maga a numerikus számolás, ami klaszteramplitúdók és intermedierek közötti szukcesszív kontrakciók elvégzésének felel meg (1.6. rész).

1.3. A kontrakciók és az intermedierek

A nemlineáris CC egyenletekben fellépő tagok Fock-mátrix elemek (f_{pq}) vagy antiszimmetrizált kételektron-integrálok $(\langle pq || rs \rangle = \langle pq | rs \rangle - \langle pq | sr \rangle)$ és klaszteramplitúdók szorzatai. Már a CC módszer fejlesztésének kezdeteinél felismerték, hogy a klaszteramplitúdókban nemlineáris tagokat is lineáris mű-veletekkel (kontrakciók) lehet számolni, mert az amplitúdók magasabb hatvá-nyait tartalmazó tagokat faktorizálni lehet. Ez azt jelenti egyrészről, hogy egy diagramban egy adott \hat{T} csúcshoz kapcsolódó belső vonalakra függetlenül fel-összegezhetünk, így egy nemlineáris tag egymást követő, a klaszteramplitúdók és a megfelelően definiált parciális szummák (intermedierek) közötti kontrakciókkal számolható ki. Másrészről összeadhatjuk azokat az intermediereket, amelyek azonos indexeket hordoznak és a továbbiakban azonos klaszteramplitúdókkal szorozzuk meg őket. A CC(n) hierarchia alacsonyabb tagjainak faktorizációját már többen tárgyalták korábban [48, 50–52, 135, 136], azonban egy általános módszert nem adtak meg a faktorizálásra.

A klaszteramplitúdók és intermedierek kontrakcióját az alábbiak szerint írhatjuk általános formában:

$$V_{k_{1}...k_{n_{hf}},i_{1}...i_{n_{hn}}}^{c_{1}...a_{n_{pn}},a_{1}...a_{n_{pn}}} = \hat{P}(a_{1}...a_{n_{po}}|a_{n_{po}+1}...a_{n_{pn}})\hat{P}(i_{1}...i_{n_{ho}}|i_{n_{ho}+1}...i_{n_{hn}}) \\ \times \sum_{\substack{b_{1}<...b_{n_{ps}}\\j_{1}<...(1.9)$$

1.3. A kontrakciók és az intermedierek

ahol V és W rendre az új és a régi intermediereket jelöli. n_{pn} , n_{hn} , n_{po} , n_{ho} az új (new)/régi (old) intermedier rögzített részecske (particle)/lyuk (hole) indexeinek számát jelenti értelemszerűen. n_{ps} és n_{hs} a részecske és lyuk szummázóindexek száma, n_{pf} és n_{hf} pedig rendre az új intermedier szabad részecske és lyuk indexeit jelöli. A $P(q_1 \ldots q_m | q_{m+1} \ldots q_l)$ permutációs operátor a $q_1 \ldots q_m$ indexeket cseréli fel az összes lehetséges módon a $q_{m+1} \ldots q_l$ indexekkel az őt követő kifejezésben, megszorozza azt $(-1)^p$ -el, ahol p a permutáció paritása, és felösszegez a permutációkra. A továbbiakban a következő konvencióhoz tartjuk magunkat. Feltesszük, hogy két egymás után álló, azonos típusú (pl. két szabad részecske index) mindig szigorúan növekvő sorrendben van. Például az $a_1a_2a_3 \ldots a_m$ stringre az $a_1 < a_2 < a_3 < \cdots < a_m$ megszorítás áll fenn. A megszorítás nélküli indexeket ezután mindig elválasztjuk (pl. vesszővel).

Példaként tekintsünk egy jellemző CCSD diagramot a kétszeresen gerjesztett amplitúdók egyenletéből:



A diagramhoz tartozó algebrai kifejezés az ismert szabályok alapján írható fel [71]:

$$W_{ij}^{ab} = -\hat{P}(i|j) \sum_{c < d,k,l} \langle kl || cd \rangle t_{ki}^{ab} t_{lj}^{cd}.$$
 (1.10)

Itt az a, b, i, j indexek a rögzítettek és az integrál c, d, k, l indexei a szabadok. Ha ezt a tagot nem faktorizálnánk, műveletigénye $2n_o^2 \binom{n_o}{2} \binom{n_v}{2}^2$ lenne, tehát durván a bázisfüggvények számának (n_b) nyolcadik hatványával skálázódna. Természetesen a gyakorlatban nem így számoljuk, hiszen tudjuk, hogy a CCSD módszer időfüggése csak n_b^6 -nal arányos. A megoldás a tag faktorizálása. Mivel két klaszteramplitúdó szerepel a kifejezésben, ezért kétféleképpen faktorizálhatjuk. Az első esetben a t_{ki}^{ab} amplitúdót kontraháljuk először:

$$W_{l,i}^{cd,ab} = \sum_{k} W_{kl}^{cd} t_{ki}^{ab} \qquad \qquad \left[n_o^3 \binom{n_v}{2}^2 \sim n_b^7 \right] \qquad (1.11)$$

$$W_{ij}^{ab} = -\hat{P}(i|j) \sum_{c < d,l} W_{l,i}^{cd,ab} t_{lj}^{cd} \left[2n_o \binom{n_o}{2} \binom{n_v}{2}^2 \sim n_b^7 \right], \ (1.12)$$

ahol $W_{kl}^{cd} = \langle kl | | cd \rangle$, és a szögletes zárójelben a műveletigényt, illetve annak skálázódását tüntettük fel. Láthatjuk, hogy a tag skálázódása, ha a fenti módón számoljuk, még mindig rosszabb, mint n_b^6 . A második esetben fordított

12 1. fejezet: A coupled-cluster módszerek automatizált implementálása

sorrendben használjuk fel a klaszteramplitúdókat:

$$W_{k,j} = \sum_{c < d,l} W_{kl}^{cd} t_{lj}^{cd} \qquad \left[n_o^3 \binom{n_v}{2} \sim n_b^5 \right] \qquad (1.13)$$

$$W_{ij}^{ab} = -\hat{P}(i|j) \sum_{k} W_{k,j} t_{ki}^{ab} \qquad \left[2n_o \binom{n_o}{2} \binom{n_v}{2} \sim n_b^5 \right]. \quad (1.14)$$

A példa legfontosabb tanulsága, hogy a diagramokat nem faktorizálhatjuk tetszőlegesen. Különböző számolási módoknak teljesen eltérő lehet a műveletigénye, ezért célszerű az összes faktorizálási lehetőséget megvizsgálni, és az optimálisat kiválasztani.

Vizsgáljunk meg egy másik diagramot is, szintén a CCSD módszer \hat{T}_2 egyenletéből:



Az ennek megfelelő algebrai kifejezés és a kiszámításához szükséges műveletek száma:

$$W_{ij}^{ab} = -\hat{P}(i|j)\sum_{c,k,l} \langle kl||ci\rangle t_k^c t_{lj}^{ab} \qquad \left[2n_o^2 \binom{n_o}{2}n_v \binom{n_v}{2} \sim n_b^7\right].$$
(1.15)

Ezt ismét kétféle úton faktorizálhatjuk. Az iméntihez hasonló analízis azt mutatja, hogyha a kétszeres gerjesztés amplitúdóját kontraháljuk először, akkor egy n_b^7 és egy n_b^6 szerint skálázódó lépést kapunk, ezért hasznosabb a másik lehetőség:

$$W_{l,i} = \sum_{c,k} W_{kl,i}^{c} t_{k}^{c} \qquad \left[n_{o}^{3} n_{v} \sim n_{b}^{4} \right] \qquad (1.16)$$

$$W_{ij}^{ab} = -\hat{P}(i|j)\sum_{l}W_{l,i}t_{lj}^{ab} \qquad \left[2n_o\binom{n_o}{2}\binom{n_v}{2} \sim n_b^5\right]. \quad (1.17)$$

Vegyük észre, hogy az 1.14. és 1.17. egyenletek, indexcserétől eltekintve, azonosak. Az 1.13. és 1.16. egyenletekkel definiált intermedierek ugyanolyan fajtájú indexeket hordoznak és ugyanolyan típusú amplitúdókkal kontraháljuk őket a második lépésben. Ezt azt jelenti, hogy összeadhatjuk őket a kontrakció elvégzése előtt, így az 1.14. és 1.17. egyenletek helyett a gyakorlatban csak egy kontrakciót kell elvégeznünk.

1.4. A diagramok előállítása

1.4. A diagramok előállítása

Az első lépés a CC egyenletek megoldásához vezető úton a diagramok generálása. A CC diagramok előállítását már korábban tárgyalták [71, 74]. Mi a 71. referenciához hasonló algoritmust adunk itt közre, amely azonban még akkor is a topológiailag különböző (topologically distinct) diagramokat szolgáltatja, ha azok azonos \hat{T} operátorokat tartalmaznak. Emellett nemcsak diagramok előállítására, hanem az intermedierek kiválasztására is alkalmas, és számítástechnikai megvalósítása is egyszerű.

A diagramokat 13 egész számból álló számsorozattal (string) reprezentáljuk:

$$\mu_{1,1}\mu_{1,2}\mu_{1,3} \quad \mu_{2,1}\mu_{2,2}\mu_{2,3} \quad \mu_{3,1}\mu_{3,2}\mu_{3,3} \quad \mu_{4,1}\mu_{4,2}\mu_{4,3} \quad \mu_5 \tag{1.18}$$

A számsorozat négy darab számhármasból áll { $\mu_{i,1}\mu_{i,2}\mu_{i,3}$ } (i = 1, 4), amelyek mindegyike egy \hat{T} operátort képvisel (mint már említettük, egy kapcsolt diagramban legfeljebb négy \hat{T} lehet). Az utolsó egész (μ_5) az integrállista sorszáma, ahogy azt az 1.1. ábráról leolvashatjuk. A \hat{T} csúcsok a gerjesztési szintjük szerint növekvő sorrendben szerepelnek. Ha az adott diagramhoz kevesebb, mint négy \hat{T} operátor tartozik, a felesleges számhármasok helyett három nulla áll. A számhármas első száma a \hat{T} operátor gerjesztési szintje, a második és harmadik a \hat{T} csúcshoz kapcsolódó belső vonalak teljes számát illetve a belső részecske vonalak számát jelzi. A topológiailag ekvivalens (topologically equivalent) diagramok többszörös generálását elkerülendő a következő megszorításokat alkalmazzuk. Ha egy adott \hat{T} csúcs azonos az előzővel, azaz $\mu_{i-1,1} = \mu_{i,1}$, akkor $\mu_{i-1,2}$ -nek kisebbnek vagy egyenlőnek kell lennie $\mu_{i,2}$ -vel, továbbá, ha $\mu_{i-1,2} = \mu_{i,2}$, akkor a számhármas harmadik tagját szorítjuk meg: $\mu_{i-1,3} \leq \mu_{i,3}$. Példaként tekintsünk négy diagramot a CCSD egyenletekből:



14 1. fejezet: A coupled-cluster módszerek automatizált implementálása

Az intermediereket szintén szimbolizálhatjuk ilyen számsorozatokkal. Ebben az esetben a string annyi számhármasból áll – az integrállista sorszáma mellett –, amennyi amplitúdó csúcs jelenik meg az adott intermedierben.

Megjegyezzük, hogy az antiszimmetrizált diagramoknak nem ez a lehető legtömörebb ábrázolása. Például az egyes számhármasokat egy alkalmas algoritmussal lecserélhetjük egy számra, ezen a módon egy diagram öt egész számnak feleltethető meg. Azonban a fentiekben vázolt reprezentáció meglehetősen szemléletes, és ahogy később látni fogjuk minden fontos információt közvetlenül hordoz, tárolása és kezelése jelentéktelen erőforrásokat igényel.

A diagramok előállítása ebben a reprezentációban nem túl bonyolult. Tekintsük a k-szoros gerjesztések 1.7. egyenletében fellépő tagokat. Először megvizsgáljuk, hogy az effektív Hamilton-operátor 1.8. kifejtésében mely tagok adnak járulékot. Kiválasztjuk a T operátorok lehetséges kombinációit felhasználva, hogy gerjesztési szintjeik összegének k-2 és k+2 közé kell esnie, hiszen a Hamilton-operátor legfeljebb kételektron operátorokból áll. Ehhez a max $\{0, k-2\}, \ldots, k+2$ számok l-tagú (l ≤ 4) partícióit állítjuk elő, az *n*-nél kisebb vagy vele egyenlő számokból. Ezek a számok szolgálnak majd $\mu_{i,1}$ -ként a számsorozatokban. Közben ellenőrizzük, hogy létezik-e a Hamiltonoperátornak olyan diagramja (1.1. ábra), amely össze tud kapcsolni l darab \hat{T} csúcsot és a gerjesztési szintet $k-\sum\limits_{i=1}^{4}\mu_{i,1}$ -el változtatja meg. Jelöljem a kölcsönhatási csúcs szabad vonalainak számát. A $\mu_{i,2}$ számok előállításához az m szám l-tagú partícióira van szükségünk. Ezeknek a partícióknak a tagjait permutáljuk az összes lehetséges módon, vigyázva arra, hogy a megfelelő amplitúdónak legyen a kívánt számú indexe. Hogy megkapjuk $\mu_{i,3}$ -at, rendre 1-et és 0-át rendelünk a kölcsönhatási csúcs szabad részecske és lyuk vonalaihoz, és permutáljuk ezeket a számokat. Azért, hogy elkerüljük bizonyos diagramok többszörös előállítását, azokat a permutációkat figyelmen kívül hagyjuk, amelyek az azonos T csúcs belső vonalaihoz tartozó számokat növekvő sorrendben tartalmazzák. Ismét megvizsgáljuk, hogy az adott amplitúdó rendelkezik-e az elégséges számú részecske és lyuk vonallal. Az *i*-edik \hat{T} operátorhoz rendelt 1 és 0 számok összegeként kapjuk meg $\mu_{i,3}$ -at.

A következő lépés a diagramok algebrai kifejezésekre való lefordítása lenne az antiszimmetrizált diagramok algebrai értelmezésének jól ismert szabályai alapján [70, 71]. Azonban a konkrét algebrai kifejezések tárolására nincs szükség, mert az algoritmus az új és a régi intermedierek szabad/rögzített részecske/lyuk vonalainak számát igényli (lásd később), ami közvetlenül kiszámítható a diagramok fenti reprezentációjából a kölcsönhatási csúcsok definíciójának ismeretében. Kizárólag a diagramhoz tartozó szorzótényezők kiszámítására és tárolására van szükség. Ezek két komponensből állnak: $\frac{1}{2^m}$, ahol maz ekvivalens csúcsok (equivalent vertex) száma valamint az előjel. Figyeljük

1.4. A diagramok előállítása

| 1. | † | f_{ab} | $	ilde{W}(b,a)$ |
|-----|-----------------|---------------------------|-----------------------|
| 2. | ↓ | f_{ji} | $	ilde{W}(j,i)$ |
| 3. | \wedge | f_{ia} | $	ilde{W}(ai)$ |
| 4. | ∱∱ | $\langle ad bc angle$ | $\tilde{W}(bc,ad)$ |
| 5. | ↓↓ | $\langle jk il angle$ | $\tilde{W}(jk,il)$ |
| 6. | ↓ ↑ | $\langle ja ib angle$ | $	ilde{W}(bj,a,i)$ |
| 7. | ∕∮ | $\langle ic ab angle$ | $	ilde{W}(abi,c)$ |
| 8. | ∕∳ | $\langle ij ak angle$ | $\tilde{W}(aij,k)$ |
| 9. | V | $\langle ac ib angle$ | $\tilde{W}(b, ac, i)$ |
| 10. | V | $\langle aj ik angle$ | $	ilde{W}(j,a,ik)$ |
| 11. | $\wedge \gamma$ | $\langle ij ab angle$ | $	ilde{W}(abij)$ |
| 12. | V | f_{ai} | $	ilde{W}(a,i)$ |
| 13. | VV | $\langle ab ij angle$ | $\tilde{W}(ab,ij)$ |

1.1. ábra. \hat{H}_N diagramjainak számozása, a megfelelő Fock-mátrix elemek vagy kételektron-integrálok és tárolási formájuk.

meg, hogy nincs szükség a további $\frac{1}{2}$ faktorra minden pár ekvivalens vonal (equivalent line) után, mert a szummázóindexeket mindig megszorítjuk (vö. 1.9. egyenlet), ami ugyanazt eredményezi. Az ekvivalens csúcsok könnyen felismerhetők a diagramok ábrázolásában: azonos számhármas-párnak felelnek meg (lásd pl. a harmadik diagramot a fenti példában). Azt találtuk, hogy a diagramok előjele legkönnyebben egyszerű másodkvantálás segítségével

15

16 1. fejezet: A coupled-cluster módszerek automatizált implementálása

határozható meg. A diagramnak megfelelő operátorstringet előállítjuk, és az előjelet a fermion antikommutációs szabályok alapján számoljuk ki.

1.5. A diagramok faktorizációja

Egy CC számolás hatékonyságát nagymértékben meghatározza a diagramok faktorizálása és az intermedierek kiválasztása. A cél a számítási idő és a tárolási igény minimalizálása. Egy l darab \hat{T} csúcsot hordozó diagram l! úton faktorizálható, azaz a \hat{T} csúcsok l! sorrendben kontrahálhatók a megfelelő intermedierekkel. Az 1.9. egyenlettel megadott kontrakció műveletigénye:

$$\binom{n_v}{n_{pf}}\binom{n_o}{n_{hf}}\binom{n_v}{n_{pn}}\binom{n_o}{n_{hn}}\binom{n_{pn}}{n_{po}}\binom{n_{hn}}{n_{ho}}\binom{n_v}{n_{ps}}\binom{n_o}{n_{hs}}.$$
 (1.19)

Algoritmusunkban mind az l! esetre kiszámoljuk a műveletek teljes számát és a legolcsóbb utat választjuk. Azonban a leggyorsabb út nem mindig az, amelyik a legkisebb tárolási igénnyel bír. Az algoritmus képes arra, hogy egy alternatív utat keressen, ha az intermedierek mérete túllép egy kritikus határt, a gyakorlatban a számítógép tárolási kapacitását.

Ahogy már korábban is említettük további intermedierek definiálhatók, hogyha összeadjuk az azonos indexeket hordozó intermediereket, amelyeket a továbbiakban azonos \hat{T} csúcsokkal szorzunk. Ezeknek az intermediereknek a felismerésében ismét kihasználhatjuk a diagramok fent vázolt reprezentációját. "Csökkenő sorrendbe" rendezzük a számhármasokat minden 13-tagú stringben az imént meghatározott optimális útnak megfelelően. Ez azt jelenti, hogy ahhoz a \hat{T} csúcshoz tartozó számhármas áll a bal oldalon, amelyet a legutoljára fogunk kontrahálni az adott intermedierrel. Ezt annak a csúcsnak a számhármasa követi, amelyet az utolsó előtt fogunk felhasználni s.í.t. Az átrendezett stringek között egy rendezést vezethetünk be: egy A string nagyobb, mint egy B, ha az első szám balról, amely nem egyenlő a két stringben, nagyobb A-ban, mint B-ben. A \hat{T}_k egyenlethez tartozó stringeket, azaz diagramokat sorrendbe rakjuk eszerint a rendezés szerint. Ennek az eredményeként a hasonló diagramok egymás mellé kerülnek és az összeadható intermedierek láthatóvá válnak. Tekintsünk két egymást követő számsorozatot! Tegyük fel, hogy az m-edik számhármas azonos a két stringben, de az (m + 1)-edik már különbözik! Ebben az esetben a $\mu_{m+1,1}\mu_{m+1,2}\ldots\mu_{4,3}\mu_5$ számokkal jelképezett intermedierek összeadhatók, és ez az új intermedier kontrahálható \hat{T}_{μ_m} -el és a további amplitúdó csúcsokkal. A következő példa ezt az állítást próbálja megvilágítani. Tekintsük a 13. oldalon bemutatott négy diagramot, amelyek

1.5. A diagramok faktorizációja

a \hat{T}_2 egyenletben jelennek meg:



Az ábra bal oldalán a diagramoknak megfelelő átrendezett stringeket tüntettük fel, míg kiszámításuk vázlata a jobb oldalon látható. A vonalakkal összekapcsolt intermediereket összeadjuk, mielőtt az őket megelőző amplitúdó csúccsal kontrahálnánk. A fenti vázlat a hagyományos jelölésekkel:



ahol az effektív kölcsönhatási csúcsok definíciója a következő:



Ezeket a megfigyeléseket általánosítva egy rekurzív algoritmust állíthatunk

18 1. fejezet: A coupled-cluster módszerek automatizált implementálása

fel a \hat{T}_k egyenlethez tartozó tagok számolására:

Nullázzuk egy V_1 tömb elemeit Ciklus a $\{\mu_{1,1}, \mu_{1,2}, \mu_{1,3}\}$ számhármasokra, amelyek a T_k egyenletben előfordulhatnak Nullázzuk egy V_2 tömb elemeit Ciklus a $\{\mu_{2,1}, \mu_{2,2}, \mu_{2,3}\}$ számhármasokra, amelyek $\{\mu_{1,1}, \mu_{1,2}, \mu_{1,3}\}$ -hoz tartozhatnak Nullázzuk egy V_3 tömb elemeit Ciklus a $\{\mu_{3,1}, \mu_{3,2}, \mu_{3,3}\}$ számhármasokra, amelyek $\{\mu_{2,1}, \mu_{2,2}, \mu_{2,3}\}$ -hoz tartozhatnak Nullázzuk egy V_4 tömb elemeit Ciklus a $\{\mu_{4,1}, \mu_{4,2}, \mu_{4,3}\}$ számhármasokra, amelyek $\{\mu_{3,1}, \mu_{3,2}, \mu_{3,3}\}$ -hoz tartozhatnak $V_4 = V_4 + I_{\mu_5} * T_{\mu_{4,1}}$ Ciklus vége a $\mu_{4,i}$ számhármasokra $V_3 = V_3 + V_4 * T_{\mu_{3,1}}$ Ciklus vége a $\mu_{3,j}$ számhármasokra $V_2 = V_2 + V_3 * T_{\mu_{2,1}}$ Ciklus vége a $\mu_{2,j}$ számhármasokra $V_1 = V_1 + V_2 * T_{\mu_{1,1}}$ Ciklus vége a $\mu_{1,i}$ számhármasokra

Itt I_m az *m*-edik integrállistát jelöli és a * szimbólum a kontrakciót jelenti az intermedier és az amplitúdó csúcs között. Természetesen a ciklusok csak a nem nulla számhármasokra futnak. Egy nulla { $\mu_{i,1}, \mu_{i,2}, \mu_{i,3}$ } számhármas esetén a megfelelő integrállistát, I_{μ_5} -öt mozgatjuk a V_i tömbbe. Azokat az intermediereket, amelyek máshol is megjelennek a számolás során, pl. egy másik \hat{T}_k egyenletben, a háttértárolókba helyezzük el, és ismét visszakeressük, ha szükség van rájuk. Csak ezeket az intermediereket kell hosszú távon tárolni, a fenti algoritmus biztosítja, hogy a többit csak addig kell tárolni, ameddig feltétlenül szükséges.

A fentiekben vázolt algoritmus a CC számítások műveletigényének optimalizálására, nem biztos, hogy minden tekintetben a leghatékonyabb utat nyújtja az intermedierek számolására és tárolására, mert az optimalizálás két lépésben zajlik: a diagramokat egyenként faktorizáljuk és a hasonló intermediereket, amelyeket össze lehet adni, csak ezután határozzuk meg. A műveletek számának szempontjából optimális utat akkor találhatnánk meg, ha a diagramok lehetséges faktorizálási módjait kombinálnánk egymással, minden ilyen kombinációhoz meghatároznánk az összeadható intermediereket, és ennek a számítási

1.6. A kontrakciók kiszámítása

útnak a teljes számításigényét határoznánk meg. Ez a kombinatorikai probléma megoldhatatlannak látszik a kombinációk nagy száma miatt. Azonban a számolás skálázódása mindenképpen a diagramfaktorizációs lépésben dől el, így ez a további optimalizálás csak néhány százalékkal csökkentené a CPU időt.

1.6. A kontrakciók kiszámítása

Fontos lépés maguknak a kontrakcióknak a kiszámítása. Az alacsonyabb gerjesztéseket tartalmazó CC módszerekre vektorizált számítási eljárások állnak rendelkezésre [51, 135], amelyek a kontrakciókat mátrixszorzásokkal végzik. Ez akkor lehetséges, ha az 1.9. egyenletben figyelmen kívül hagyjuk a permutációs operátort valamint a megszorítást az indexekben, és a V intermediert a végén antiszimmetrizáljuk. Ebben az esetben az intermediereket és a klaszteramplitúdókat a $V_{k_1...k_{nhf},i_1...i_{nho},i_{nho+1}...i_{nhn}}^{c_1...c_{npf},b_1...b_{nps},a_1...a_{npo}}$, $W_{k_1...k_{nhf},j_1...j_{nhs},i_1...i_{nho}}^{c_1...c_{npf},b_1...b_{nps},a_1...a_{npo}}$, $t_{j_1\ldots j_{nhs},i_{nho+1}\ldots i_{nhn}}^{b_1\ldots b_{nps},a_{npo+1}\ldots a_{npn}}$ formában tárolják, amely lehetővé teszi, hogy 1.9-et mátrixszorzásként számítsuk ki, ha az indexeket megfelelően rendezzük. Azonban az indexek megszorításának feloldása felmérhetetlen tárolási igényeket követelne meg nagyobb gerjesztések esetén. Például, a $t_{ij}^{a,b}$ formában tárolt klaszter
amp litúdók durván kétszer annyi helyet foglalnak el, mint a megszorított t_{ij}^{ab} formájuk. Ezzel szemben ez az arány hozzávetőleg 186, ha a nyolcszoros gerjesztések $t_{i_1...i_8}^{a_1...a_8}$ és $t_{i_1...i_8}^{a_1...a_4,a_5...a_8}$ formáját tekintjük, valamint feltesszük, hogy $n_v = 20$. Egy másik probléma a megszorítás nélküli mátrixok megnövekedett ritkasága, ami az intermedierek és klaszteramplitúdók antiszimmetriájának következménye. A fenti példánál maradva, a $t_{ij}^{a,b}$ számok 5%-a nulla, míg a megszorítás nélküli nyolcszoros gerjesztések 62%-a eltűnik. Ezek a tények motiváltak arra, hogy egy új számítási stratégiát keressünk, amely eléggé vektorizált, de kiküszöböli ezeket a nehézségeket.

Módszerünk a string-alapú konfigurációs kölcsönhatás technikákból jól ismert stringekre épül. Ebben az értelemben a "string" szó spinpálya indexek rendezett sorozatára utal:

$$\mathcal{P} = p_1 p_2 p_3 \dots$$
 $(p_1 < p_2 < p_3 < \dots).$ (1.20)

A virtuális pályák stringjeit $\mathcal{A}, \mathcal{B}, \mathcal{C}, \ldots$, a betöltött stringeket $\mathcal{I}, \mathcal{J}, \mathcal{K}, \ldots$ jelöli és a $\mathcal{P}, \mathcal{Q}, \mathcal{R}, \ldots$ betűk tetszőleges indexek stringjeire utalnak. Ezekkel a jelölésekkel a klaszteramplitúdók és intermedierek rendre a $t_{\mathcal{I}}^{\mathcal{A}}$, illetve a $V_{\mathcal{K}\mathcal{I}}^{\mathcal{C}\mathcal{A}}$ alakba írhatók. Mivel ezeket a mennyiségeket stringek függvényében tároljuk, szükségünk van a stringek címének (relatív pozíciójának) kiszámítására, azaz valamilyen rendezést be kell vezetnünk a stringek között. A stringek címzésére a grafikus ábrázolásmódot választottuk [137], amelyet korábban a CI problémákban alkalmaztak [90]. Egy betöltési gráfot rendelünk a stringek minden

20 1. fejezet: A coupled-cluster módszerek automatizált implementálása

egyes típusához. A k-tagú (k = 1, ..., n) virtuális vagy betöltött stringeket, amelyek megjelennek egy CC(n) számolásban, egy külön gráfon ábrázoljuk. A betöltési gráfok jelentősége abban áll, hogy segítségükkel csupán a stringet alkotó indexek ismeretében kiszámolhatjuk a stringek címét.

Az 1.2. ábrán egy ilyen betöltési gráfot szemléltetünk, abban az esetben, amikor a string három indexből áll és öt darab pályánk van (pl. háromszoros gerjesztések virtuális stringjei, ha öt virtuális pályánk van). Az ilven gráfokat kettős meredekségű (two-slope) gráfoknak nevezik, mivel kétféle típusú éllel (arc) rendelkeznek: függőleges és egy fajta átlós éllel. A gráfon a körökben látható számok a csúcsokhoz (vertex) rendelt súlyok (vertex weight). A gráf legfelső csúcsához 1-et rendelünk, a további súlyokat úgy számíthatjuk ki, hogy az adott csúcs felett függőlegesen és a felette lévő sorban egy pozícióval balra elhelyezkedő csúcs súlyát (illetve 0-át, ha ezek nem léteznek) összeadjuk. A gráf legalsó csúcsának súlya mindig a stringek számával egyenlő. A gráf élein a hozzájuk rendelt súlyokat (arc weight) tüntettük fel. Csak az átlós élekhez rendelünk súlyokat. Ezek az adott él alsó végénél található csúcs felett függőlegesen elhelyezkedő csúcs súlyával egyenlők. A gráf legfelső csúcsától az éleken haladva számos úton (walk) juthatunk el a gráf legalsó csúcsába. Minden ilyen út egy kölcsönösen egyértelmű leképezéssel egy stringhez rendelhető. Ha egy adott csúcsnál az átlós élen haladunk tovább, az azt jelenti, hogy az adott pálya, amelynek sorszámát a függőleges tengelyen olvashatjuk le, szerepel a stringben. A pálya indexének pozícióját a stringben a vízszintes tengely alapján határozhatjuk meg. Ha a függőleges élen folytatjuk az utat, akkor az adott pályaindex nem szerepel a stringben. Ha az adott úthoz, azaz a stringhez tartozó élek súlyát összeadjuk megkapjuk a string címét. Az 1.2. ábrán példaként az 1 3 5 stringnek megfelelő utat vastag vonallal jelenítettük meg. Amint azt az ábráról leolvashatjuk, 0-át, 1-et és 4-et kell összeadnunk, hogy a string címét kiszámíthassuk.

Bevezetjük két azonos típusú string szorzatát:

$$\mathcal{R} = sgn_{\mathcal{PQ}} \mathcal{P} \cdot \mathcal{Q}, \tag{1.21}$$

ahol \mathcal{P} és \mathcal{Q} rendre n_p - és n_q -tagú stringek. A \mathcal{P} és \mathcal{Q} tagjaiból álló \mathcal{R} string hossza $n_p + n_q$. $sgn_{\mathcal{P}\mathcal{Q}} = 0$, ha \mathcal{P} -nek és \mathcal{Q} -nak bármely eleme közös, különben $sgn_{\mathcal{P}\mathcal{Q}} = (-1)^p$, ahol p a permutáció paritása, amely a $p_1 \dots p_{n_p}, q_1 \dots q_{n_q}$ számokat növekvő sorrendbe rakja. Ezek a leképezések minden fontos információt hordoznak a stringekről. Közvetlenül a betöltési gráfokból határozzuk meg őket, és a nem nulla szorzatokat tároljuk minden (n_p, n_q) párra $(n_p, n_q = 0, \dots, n; n_p + n_q \leq n)$. A stringek kezelése és tárolása egyáltalán nem szükséges.

1.6. A kontrakciók kiszámítása



1.2. ábra. Egy három tagból álló stringhez tartozó betöltési gráf öt index esetén. Az ábra jobb oldalán magukat a stringeket tüntettük fel valamint a hozzájuk tartozó címeket. A gráfon vastag vonallal jelölt út az 135 stringnek felel meg.

Az 1.9. egyenlet stringekkel kifejezve:

$$V_{\mathcal{K}\mathcal{I}_{n}}^{\mathcal{C}\mathcal{A}_{n}} = \sum_{\substack{\mathcal{A}_{o}\mathcal{A}_{t}\\\mathcal{A}_{n}=\mathcal{A}_{o}\cdot\mathcal{A}_{t}}} sgn_{\mathcal{A}_{o}\mathcal{A}_{t}} \sum_{\substack{\mathcal{I}_{o}\mathcal{I}_{t}\\\mathcal{I}_{n}=\mathcal{I}_{o}\cdot\mathcal{I}_{t}}} sgn_{\mathcal{I}_{o}\mathcal{I}_{t}} sgn_{\mathcal{I}_{o}\mathcal{I}_{t}} W_{\mathcal{K}\cdot\mathcal{J}\mathcal{I}_{o}}^{\mathcal{C}\cdot\mathcal{B}\mathcal{A}_{o}} t_{\mathcal{J}\cdot\mathcal{I}_{t}}^{\mathcal{B}\cdot\mathcal{A}_{t}},$$

$$\times \sum_{\mathcal{B}\mathcal{J}} sgn_{\mathcal{C}\mathcal{B}} sgn_{\mathcal{K}\mathcal{J}} sgn_{\mathcal{B}\mathcal{A}_{t}} sgn_{\mathcal{J}\mathcal{I}_{t}} W_{\mathcal{K}\cdot\mathcal{J}\mathcal{I}_{o}}^{\mathcal{C}\cdot\mathcal{B}\mathcal{A}_{o}} t_{\mathcal{J}\cdot\mathcal{I}_{t}}^{\mathcal{B}\cdot\mathcal{A}_{t}},$$

$$(1.22)$$

ahol \mathcal{C} , \mathcal{K} , \mathcal{A}_n , \mathcal{I}_n , \mathcal{B} , \mathcal{J} , \mathcal{A}_o , \mathcal{I}_o , \mathcal{A}_t , \mathcal{I}_t rendre n_{pf} , n_{hf} , n_{pn} , n_{hn} , n_{ps} , n_{hs} , n_{po} , n_{ho} , $n_{pn} - n_{po}$, $n_{hn} - n_{ho}$ hosszúságú stringek. Figyeljük meg, hogy az 1.9. egyenletben a részecskék permutációs operátorát szummák helyettesítik:

$$\hat{P}(a_1 \dots a_{n_{po}} | a_{n_{po}+1} \dots a_{n_{pn}}) \to \sum_{\substack{\mathcal{A}_o \mathcal{A}_t \\ \mathcal{A}_n = \mathcal{A}_o \cdot \mathcal{A}_t}} sgn_{\mathcal{A}_o \mathcal{A}_t}$$
(1.23)

és hasonló igaz a lyukakra is. Feladatunk 1.22. kiszámítása, úgy, hogy a logikai műveletek számát minimalizáljuk, azaz elkerüljük a klaszteramplitúdók és intermedierek címzését az időigényes lépésekben.

22 1. fejezet: A coupled-cluster módszerek automatizált implementálása

Programunkban az intermediereket és a klaszteramplitúdókat úgy tároljuk, hogy a virtuális indexek gyorsabban változnak, mint a betöltöttek, továbbá intermedierek esetében a szabad indexek megelőzik a rögzítetteket, azaz $t_{\mathcal{I}}^{\mathcal{A}} \rightarrow \tilde{t}(\mathcal{AI})$ és $V_{\mathcal{KI}}^{\mathcal{CA}} \rightarrow \tilde{V}(\mathcal{CKAI})$, ahol a hullámmal jelölt tömbök az adott mátrixok számítástechnikai megfelelőit szimbolizálják. Itt azt a konvenciót alkalmaztuk, hogy egy tömb két indexe közül a bal oldali gyorsabban változik, mint a jobb oldali. Ez a FORTRAN 77 programozási nyelv konvenciója, amelyet implementációnkban használunk. Ezt a tárolási formát az 1.1. ábrán szemléltettük az integrállisták esetében, amelyeket szintén intermedierekként kezelünk. Ha egy intermedier indexeit átrendezzük (feltéve, hogy nem ebben a formában volt eredetileg) az 1.22. egyenlet jelöléseit alkalmazva a

$$\tilde{W}'(\mathcal{CKBJA}_o\mathcal{I}_o) = sgn_{\mathcal{CB}} \ sgn_{\mathcal{KJ}} \ \tilde{W}(\mathcal{C} \cdot \mathcal{B} \ \mathcal{K} \cdot \mathcal{J} \ \mathcal{A}_o\mathcal{I}_o)$$
(1.24)

sémának megfelelően, akkor egy $\binom{n_v}{n_{pf}}\binom{n_o}{n_{hf}} \times \binom{n_v}{n_{ps}}\binom{n_o}{n_{hs}}$ méretű mátrixot tárolunk minden $(\mathcal{A}_o, \mathcal{I}_o)$ indexpárra. Megjegyezzük, hogy ez az átrendezés nem növeli meg a mátrix méretét nagyságrendekkel, mert legfeljebb csak kéttagú stringekre fennálló megszorítás feloldását jelenti. Példaként tekintsük az 1.16. egyenlettel definiált kontrakciót. Itt a $W_{kl,i}^c$ intermediert, vagyis a 8-as integrállistát a $\tilde{W}(ckl, i)$ alakban tároljuk. A kontrakció elvégzéséhez a $\tilde{W}'(lck, i)$ alakra kell hoznunk, amely a gyakorlatban a k < l megszorítás feloldását és az indexek transzponálását jelenti. Ezzel szemben, pl. az 1.12. és az 1.17. kontrakciók előtt nincs szükség az intermedierek átrendezésére, mert az indexek a megfelelő sorrendben vannak.

Ezeknek a megállapításoknak a tudatában felvázolhatjuk algoritmusunkat:

Ciklus
$$\mathcal{A}_t$$
-re
Ciklus \mathcal{I}_t -re
Nullázunk egy F tömböt
Ciklus \mathcal{J} -re $(\mathcal{J} \cdot \mathcal{I}_t \neq 0)$
 $\mathcal{L} = \mathcal{J} \cdot \mathcal{I}_t$
Ciklus \mathcal{B} -re $(\mathcal{B} \cdot \mathcal{A}_t \neq 0)$
 $\mathcal{D} = \mathcal{B} \cdot \mathcal{A}_t$
 $F(\mathcal{B}\mathcal{J}) = sgn_{\mathcal{B}\mathcal{A}_t}sgn_{\mathcal{J}\mathcal{I}_t}\tilde{t}(\mathcal{D}\mathcal{L})$
 \mathcal{B} -re futó ciklus vége
 \mathcal{J} -re futó ciklus vége
Ciklus \mathcal{I}_o -ra $(\mathcal{I}_o \cdot \mathcal{I}_t \neq 0)$
 $\mathcal{I}_n = \mathcal{I}_o \cdot \mathcal{I}_t$
Ciklus \mathcal{A}_o -ra $(\mathcal{A}_o \cdot \mathcal{A}_t \neq 0)$
 $\mathcal{A}_n = \mathcal{A}_o \cdot \mathcal{A}_t$
 $\tilde{V}(\mathcal{C}\mathcal{K}\mathcal{A}_n\mathcal{I}_n) = \tilde{V}(\mathcal{C}\mathcal{K}\mathcal{A}_n\mathcal{I}_n) +$

1.6. A kontrakciók kiszámítása

 $\begin{array}{rl} sgn_{\mathcal{A}_{o}\mathcal{A}_{t}} \ sgn_{\mathcal{I}_{o}\mathcal{I}_{t}} \ \sum_{\mathcal{B}\mathcal{J}} \tilde{W}'(\mathcal{CKBJA}_{o}\mathcal{I}_{o}) \ F(\mathcal{BJ}) \\ & \text{vektorizált mátrix-vektor szorzás} \\ \mathcal{A}_{o}\text{-ra futó ciklus vége} \end{array}$ -ra futó ciklus vége

 \mathcal{I}_o -ra futó ciklus vége \mathcal{I}_t -re futó ciklus vége \mathcal{A}_t -re futó ciklus vége

Ebben az eljárásban a $\tilde{W}'(\ldots \mathcal{A}_o \mathcal{I}_o)$ mátrix szorzása az F vektorral az időigényes lépés. Az F vektor eléggé ritka, ami azonban hatékonyan kihasználható egy mátrix-vektor szorzásban. A logikai műveletek száma a külső ciklusokban és az esetleges transzponálási lépésben (1.24. egyenlet) durván a gerjesztések számával arányos. Az algoritmus elkerüli a klaszteramplitúdók és intermedierek ismételt címzését. Ezért a címzések száma ugyanannyi, mintha a kontrakciókat a hagyományos úton számítanánk ki, viszont a tárolási igény és a tömbök ritkasága mérsékelt marad a vektorizációs hatékonyság csökkenésének az árán.

Eddig a pontig, az egyszerűség kedvéért, csak spinpályák bázisán tárgyaltuk az algoritmusunkat tekintet nélkül a spinre, azonban ezt mélyrehatóan kihasználjuk. A klaszteramplitúdókat és az intermediereket az alfa és béta indexeik száma szerint csoportosítjuk, és csak azokat az eseteket tároljuk és kezeljük, amelyek nem tűnnek el a spinre való integrálás következtében. Egy stringalapú algoritmusban alapvetően két mód van a spin kezelésére: az alfa és béta stringek ábrázolhatók azonos vagy különböző gráfon [137]. Az első lehetőség azt jelenti, hogy az *i*-tagú (i = 0, ..., n) virtuális/betöltött stringeket meghatározott számú alfa és béta indexszel továbbra is egy gráfon ábrázoljuk és együtt kezeljük. Ekkor a fent leírt algoritmus bármilyen módosítás nélkül alkalmazható. A második esetben az alfa és béta stringeket külön dolgozzuk fel. Minden fajta *i*-tagú $(i = 0, ..., n \text{ vagy } i = 0, ..., \min\{n_{\alpha}, n\}$ feltéve, hogy csak azok a gerjesztések szerepelnek a klaszteroperátorban, amelyek nem változtatják meg M_S -t, a spin z-irányú vetületét) virtuális és j-tagú $(j = 0, \ldots, \min\{n_\alpha, n\})$ betöltött alfa stringeket külön gráfon ábrázoljuk és hasonlóan kezeljük a béta stringeket is. Ez megköveteli, hogy a klaszteramplitúdókat és az intermediereket a virtuális/betöltött alfa/béta stringekkel kifejezve tároljuk: $t_{\mathcal{I}_{\alpha}\mathcal{I}_{\beta}}^{\mathcal{A}_{\alpha}\mathcal{A}_{\beta}}$, $V_{\mathcal{K}_{\alpha}\mathcal{K}_{\beta}\mathcal{I}_{\alpha}\mathcal{I}_{\beta}}^{\mathcal{C}_{\alpha}\mathcal{C}_{\beta}\mathcal{A}_{\alpha}\mathcal{A}_{\beta}}$, ahol \mathcal{P}_{α} és \mathcal{P}_{β} rendre az alfa és béta indexek stringjei. A fenti algoritmusban a stringeken futó ciklusokat két ciklusra kell felcserélni, amelyek sorrendben a megfelelő béta és alfa stringekre futnak, feltéve, hogy az intermedierek és klaszteramplitúdók alfa indexei gyorsabban változnak, mint a béta indexek. Annak ellenére, hogy az utóbbi eljárás növeli a logikai műveletek számát a külső ciklusokban, fő előnye abban rejlik, hogy az 1.21. egyenlet által definiált string szorzótáblák tárolási igénye csökken. Ez az első esetben durván

23

24 1. fejezet: A coupled-cluster módszerek automatizált implementálása

 $[\binom{n_{v\alpha}}{i}\binom{n_{v\beta}}{i}]^2$ szerint skálázódik, ahol $i \approx \frac{n}{4}$, míg a másodikban $\binom{n_{v\alpha}}{i}^2 + \binom{n_{v\beta}}{i}^2$ szerint, ahol $i \approx \frac{n}{2}$ és $n_{v\beta}$ a virtuális béta pályák számát jelöli.

A módszer könnyen módosítható az Abel-féle térbeli szimmetria leírására. Az 1.20. egyenlettel definiált string nyilvánvalóan a

$$\Gamma_{\mathcal{P}} = \Gamma_{p_1} \otimes \Gamma_{p_2} \otimes \Gamma_{p_3} \otimes \cdots \tag{1.25}$$

irreducibilis reprezentáció (irrep) szerint transzformálódik, ahol Γ_p a p. spinpálya irrepje. Egy tetszőleges, stringek segítségével tárolt mennyiség irrepje kiszámítható a megfelelő stringek irrepjeinek direktszorzataként. Az ugyanolyan típusú stringeket, amelyek azonos irrephez tartoznak, együtt kezeljük. A string szorzótáblákat (1.21. egyenlet) a $\Gamma_{\mathcal{P}}$ és $\Gamma_{\mathcal{Q}}$ irrepek szerint különítjük el, azaz azokat a $\mathcal{P} \cdot \mathcal{Q}$ szorzatokat tároljuk egy tömbben, ahol a \mathcal{P} és \mathcal{Q} stringek rendre a $\Gamma_{\mathcal{P}}$ és $\Gamma_{\mathcal{Q}}$ szimmetriához tartoznak. A $t_{\mathcal{T}}^{\mathcal{A}}$ klaszteramplitúdókat hasonlóan, a virtuális és a betöltött stringek $\Gamma_{\mathcal{A}}$ és $\Gamma_{\mathcal{I}}$ irrepjei szerint csoportosítjuk. A $V_{\mathcal{KI}}^{\mathcal{CA}}$ intermediereket a rögzített indexek szimmetriái ($\Gamma_{\mathcal{A}}$, illetve $\Gamma_{\mathcal{I}}$) és a szabad indexek közös irrepje, $\Gamma_{\mathcal{CK}} = \Gamma_{\mathcal{C}} \otimes \Gamma_{\mathcal{K}}$ szerint különítjük el annak érdekében, hogy a vektorhosszúságot ne csökkentsük feleslegesen a mátrix-vektor szorzásnál. Az előzőekből következik, hogy egy intermediert a kontrakció előtt úgy transzponálunk (1.24. egyenlet), hogy az átrendezett $W'(\mathcal{CKBJA}_o\mathcal{I}_o)$ tömb a $\Gamma_{\mathcal{CK}}, \Gamma_{\mathcal{BJ}}, \Gamma_{\mathcal{A}_o}$ és $\Gamma_{\mathcal{I}_o}$ irrepek szerint legyen tárolva. Ahogy Stanton és munkatársai [135] rámutattak, a 1.22. egyenlettel leírt kontrakció esetében a $\Gamma_{\mathcal{BJ}} = \Gamma_{\mathcal{A}_t \mathcal{I}_t} = \Gamma_{\mathcal{CKA}_o \mathcal{I}_o}$ megszorításnak kell fennállnia, hogy eltűnő mennyiségek szorzását elkerüljük. A ciklusokat algoritmusunkban az irrepekre ($\Gamma_{\mathcal{P}}$) futó ciklussal és a megfelelő $\Gamma_{\mathcal{P}}$ szimmetriájú stringekre futó ciklussal kell felcserélni, továbbá a ciklusokat meg kell szorítani, hogy a fenti követelményt kielégítsék. Ezek a megfontolások akkor is igazak, ha az alfa és béta stringeket elkülönítve kezeljük. Ekkor a változókat az alfa és béta stringek szimmetriája szerint kell tárolni: $t_{\mathcal{I}_{\alpha}\mathcal{I}_{\beta}}^{\mathcal{A}_{\alpha}\mathcal{A}_{\beta}}$ -át $\Gamma_{\mathcal{A}_{\alpha}}$, $\Gamma_{\mathcal{I}_{\alpha}}$, $\Gamma_{\mathcal{I}_{\beta}}$ szerint és $V_{\mathcal{K}_{\alpha}\mathcal{K}_{\beta}\mathcal{I}_{\alpha}\mathcal{I}_{\beta}}^{\mathcal{C}_{\alpha}\mathcal{C}_{\beta}\mathcal{A}_{\alpha}\mathcal{A}_{\beta}}$ -át $\Gamma_{\mathcal{C}_{\alpha}\mathcal{C}_{\beta}\mathcal{K}_{\alpha}\mathcal{K}_{\beta}}$, $\Gamma_{\mathcal{A}_{\alpha}}$, $\Gamma_{\mathcal{A}_{\beta}}$, $\Gamma_{\mathcal{I}_{\alpha}}$, $\Gamma_{\mathcal{I}_{\beta}}$ szerint.

1.7. Aktív terekre épülő CC módszerek implementálása

Az előző fejezetekben bemutattuk, hogy hogyan lehet automatizált technikák segítségével implementálni a tetszőlegesen magas gerjesztéseket tartalmazó egy determinánson alapuló (single-reference, SR) CC módszereket. A kidolgozott technikák másik fontos alkalmazási területe a több determinánson alapuló, ún. multireferencia (multi-reference, MR) CC közelítések fejlesztése. Ezen

1.7. Aktív terekre épülő CC módszerek implementálása

módszerek egyenletei, hasonlóan a magasrendű SRCC közelítésekhez, rendszerint meglehetősen bonyolultak és implementációjuk nagyban megkönnyíthető automatizált technikák alkalmazásával. Az MRCC módszerek közös jellemzője, hogy a molekulapályák halmazán belül mindig kijelölünk egy aktív teret, és a klaszteramplitúdók, integrálok és intermedierek bizonyos indexeit megszorítjuk, hogy az aktív térhez tartózó pályák legyenek. A különböző MRCC módszerek fejlesztésével részletesen a 2. fejezetben foglalkozunk, itt csak általánosságban megvizsgáljuk, hogy az aktív terek megjelenése milyen módosításokat tesz szükségessé a fent ismertetett algoritmusokban.

Tegyük fel tehát, hogy a molekulapályák halmazát felosztjuk egy aktív és egy inaktív térre. A továbbiakban az aktív pályákat félkövér nagybetűvel, az inaktív pályákat félkövér kisbetűvel jelöljük. Így az I, J, K, ... indexek aktív lyukakat jelentenek, az A, B, C, ... indexek aktív részecskére utalnak, az i, j, k, ..., illetve az a, b, c, ... indexek pedig inaktív betöltött, illetve virtuális pályákat jelölnek. Ha az adott indexek mind aktív, mind inaktív pályák sorszámai lehetnek, akkor, mint az eddigiekben, dőlt kisbetűket fogunk használni. Feltesszük, hogy az inaktív betöltött pályák indexei kisebbek, mint az aktív betöltötteké, viszont az inaktív részecskék sorszámai nagyobbak, mint az aktívoké. Ennek a konvenciónak megfelelően a betöltött indexek stringjei az $i_1i_2 \ldots i_l\mathbf{I}_1\mathbf{I}_2 \ldots \mathbf{I}_m$, míg a virtuális stringek az $\mathbf{A}_1\mathbf{A}_2 \ldots \mathbf{A}_ma_1a_2 \ldots a_l$ alakba írhatók, ha az inaktív indexek megengedett maximális száma *l*.

Feltesszük, hogy egy teljes aktív térrel dolgozunk (complete active space, CAS), azaz az aktív elektronokat az összes lehetséges módon szétosztjuk az aktív pályák között, hogy az aktív tér determinánsait megkapjuk. Ekkor, ha N_{ah} aktív lyukunk és N_{ap} aktív részecskénk van, a maximális gerjesztési szint az aktív térben $N_a = \min\{N_{ah}, N_{ap}\}$, és az aktív tér 0-, 1-, ..., N_a -szorosan gerjesztett determinánsokból áll:

$$|0\rangle, |\Psi_{\mathbf{I}_1}^{\mathbf{A}_1}\rangle, |\Psi_{\mathbf{I}_1\mathbf{I}_2}^{\mathbf{A}_1\mathbf{A}_2}\rangle, \dots, |\Psi_{\mathbf{I}_1\mathbf{I}_2\dots\mathbf{I}_{N_a}}^{\mathbf{A}_1\mathbf{A}_2\dots\mathbf{A}_{N_a}}\rangle.$$
(1.26)

Az aktív téren alapuló CC módszerek esetében a gerjesztéseket és a megfelelő klaszteramplitúdókat mindig megszorítjuk, hogy az inaktív indexek száma nem lehet nagyobb egy adott értéknél. Jelöljük ezt a számot N_i -vel. Ha az inaktív indexek maximális száma N_i , akkor a k-szoros gerjesztéseket generáló \hat{T}_k operátort a

$$\hat{T}_{k} = (1.27)$$

$$\sum_{\substack{l=\max\{0,k-N_{ap}\}\\m=\max\{0,k-N_{ah}\}}} \sum_{\substack{\mathbf{A}_{1} < \mathbf{A}_{2} \cdots < \mathbf{A}_{k-l}, \mathbf{a}_{1} < \mathbf{a}_{2} \cdots < \mathbf{a}_{l}\\\mathbf{i}_{1} < \mathbf{i}_{2} \cdots < \mathbf{i}_{m}, \mathbf{I}_{1} < \mathbf{I}_{2} \cdots < \mathbf{I}_{k-m}}} t_{\mathbf{i}_{1} \mathbf{i}_{2} \cdots \mathbf{i}_{m}, \mathbf{I}_{1} \mathbf{I}_{2} \cdots \mathbf{I}_{k-m}} \mathbf{A}_{1}^{+} \mathbf{i}_{1}^{-} \mathbf{A}_{2}^{+} \mathbf{i}_{2}^{-} \cdots \mathbf{a}_{l}^{+} \mathbf{I}_{k-m}^{-}$$

alakba írhatjuk. A \hat{T}_k operátor fenti kifejezésében a gerjesztő
operátorokat és a hozzájuk tartozó klaszter
amplitúdókat az aktív/inaktív indexek száma szerint

26 1. fejezet: A coupled-cluster módszerek automatizált implementálása

csoportosítjuk. Például, ha feltesszük, hogy k = 3, $N_i = 2$ és $N_{ap}, N_{ah} \ge 3$, kilenc különböző gerjesztés illetve klaszteramplitúdó típust különíthetünk el:

$$t_{\mathbf{IJK}}^{\mathbf{ABC}}, t_{\mathbf{IJK}}^{\mathbf{ABC}}, t_{\mathbf{iJK}}^{\mathbf{ABC}}, t_{\mathbf{iJK}}^{\mathbf{ABc}}, t_{\mathbf{IJK}}^{\mathbf{Abc}}, t_{\mathbf{ijK}}^{\mathbf{ABC}}, t_{\mathbf{ijK}}^{\mathbf{ABc}}, t_{\mathbf{ijK}}^{\mathbf{ABc}}, t_{\mathbf{ijK}}^{\mathbf{Abc}}.$$
 (1.28)

Az aktív tereken alapuló CC módszerek egyenleteiben az 1.6. és 1.7. SRCC egyenletekhez hasonló mátrixelemek jelennek meg, feladatunk ismét ezeknek a kifejezéseknek az automatizált implementálása. Az egyenletek levezetésénél itt is alkalmazhatunk antiszimmetrizált diagramokat, de figyelnünk kell arra, hogy a klaszteramplitúdóknak csak adott számú inaktív indexeik lehetnek. Azért, hogy ezt a feltételt figyelembe vegyük, bevezettük a megszorított diagramok fogalmát. Megszorított diagramoknak nevezzük az olyan antiszimmetrizált diagramokat, amelyek bizonyos vonalai csak aktív vagy csak inaktív indexeket szimbolizálnak. A következőkben megvizsgáljuk, hogy milyen módon lehet a legcélszerűbben ilyen diagramokat definiálni, és milyen változtatások szükségesek a hagyományos diagrammatikában.

Gyakorlati szempontból a megszorítások figyelembevétele akkor lenne a legkönnyebb, ha a különböző mennyiségeket olyan stringekkel indexelhetnénk, illetve a különböző ciklusokat olyan stringeken futtathatnánk, amelyek esetében nem az inaktív indexek pontos darabszáma, hanem azok maximális száma adott. Például a három tagú virtuális stringeket $ab\mathbf{C}$ alakban együtt kezelhetnénk és nem kellene az **abC**, **aBC** és **ABC** listákat külön kezelni. Ez jelentős egyszerűsítéseket eredményezne, hiszen minden egyes gerjesztési szintre csak egy fajta klaszteramplitúdókat kellene tárolnunk – a fenti példánál maradva csak a $t_{ij\mathbf{K}}^{Abc}$ listára lenne szükségünk az 1.28. egyenletben megadott kilenc helyett. Következésképpen egy adott megszorítás nélküli antiszimmetrizált diagramot mindössze egy megszorított diagram helyettesíthetne. Ez a stratégia azonban néhány tag elveszítését jelentené a mátrixelemekben. A probléma szemléltetésére tekintsünk egy példát a \hat{T}_2 egyenletekből:

amit átírva algebrai formába [71] a

$$\hat{P}(a|b) \sum_{\substack{c < d \\ k}} \langle bk || cd \rangle t_{ijk}^{acd}$$
(1.29)

kifejezést kapjuk. Tegyük fel, hogy $N_i = 2$, és vizsgáljuk meg, hogy mi történik, ha a rögzített indexeket nem szorítjuk meg, azaz megengedjük, hogy az a, b, i és j indexek mind aktív, mind inaktív pályákon fussanak! Azért, hogy

1.7. Aktív terekre épülő CC módszerek implementálása

az olyan klaszteramplitúdókat kizárjuk az összegzésből, amelyek mindhárom betöltött, illetve virtuális indexe inaktív, a c, d és k indexeket meg kell szorítani: a c (vagy d) és a k indexek csak aktívak lehetnek. Könnyen látszik, hogy így olyan tagokat is kiejtünk az összegzésből, amelyekben pl. a megengedett t_{IJk}^{Acd} amplitúdók jelennek meg. Ez azt jelenti, hogy a klaszteramplitúdók és az intermedierek rögzített indexeinek esetében nem elég csupán az inaktív indexek maximális számát megadni, hanem az inaktív és aktív indexek pontos számának ismerete szükséges.

A kifejezésekben megjelenő permutációs operátorok használata is további megfontolásokat igényel aktív terek alkalmazása esetén. Ha a molekulapályák terét nem osztjuk aktív és inaktív részre, a rögzített lyuk (részecske) indexek összes permutációját figyelembe kell vennünk. Azonban, ha megszorított diagramokat használunk, a helyzet nem ilyen egyszerű, mert előfordulhat, hogy a permutációs operátor által generált bizonyos tagokat eltérő módon kell megszorítani. Az előbbi diagram ezt a problémát is illusztrálja. Tekintsük a diagramból levezethető algebrai kifejezést feltételezve, hogy a diagam rögzített indexei A, b, I, J. Az I és J indexek itt is szabadon felcserélhetőek mivel azonos típusúak. A virtuális indexek permutálása azonban nem ilyen egyszerű. Két lehetőség van: az inaktív **b** index vagy a klaszteramplitúdóhoz vagy az integrálhoz tartozik. Az első esetben c-t meg kell szorítanunk, hogy csak az aktív pályákon fusson elkerülendő a $t_{{\rm IJ}k}^{\rm bcd}$ amplitúdók megjelenését a kifejezésben. A másik permutáció esetében nincs szükség ilyen megszorításra. Ez azt jelenti, hogy a két permutációt külön kell kezelnünk és így 1.29. megszorított megfelelője a

$$\sum_{\substack{c < d \\ k}} \langle \mathbf{b}k || cd \rangle t_{\mathbf{IJ}k}^{\mathbf{A}cd} + \sum_{\substack{\mathbf{C} < d \\ k}} \langle \mathbf{A}k || \mathbf{C}d \rangle t_{\mathbf{IJ}k}^{\mathbf{Cbd}}$$
(1.30)

alakba írható.

Altalánosságban levonhatjuk a következtetést, hogy egy külön megszorított diagramot kell rendelnünk minden egyes permutációhoz, amely aktív és inaktív indexeket cserél fel. Ez azt jelenti, hogy az inaktív rögzített indexeket az összes lehetséges módon hozzá kell rendelni az amplitúdó és a kölcsönhatási csúcsokhoz. A fenti példánál maradva az egyetlen diagram helyett két megszorított diagramra van szükségünk, amelyek rendre 1.30. két tagjának felelnek meg:

$$\bigvee$$

Itt bevezettük azt a konvenciót, hogy a vastag vonalak aktív indexeket szimbolizálnak, míg a vékony vonalak inaktív, illetve megszorítás nélküli indexeket

28 1. fejezet: A coupled-cluster módszerek automatizált implementálása

jelölnek, ha az index rögzített, illetve szabad. Az ilyen módon definiált megszorított diagramok könnyen lefordíthatók algebrai kifejezésekre a hagyományos antiszimmetrizált diagramokra vonatkozó szabályok alkalmazásával [71], ha ezeket a szabályokat két újjal bővítjük: I. csak az azonos típusú rögzített vonalak permutálhatók; II. ekvivalens vonalak esetében a két szummázóindex közül az egyiket mindig meg kell szorítani, hogy csak a másiknál kisebb indexeken fusson (lásd pl. a c és d indexeket az 1.30. egyenletben).

Szerencsére az aktív és inaktív indexeket nem kell elkülönítenünk a szummázóindexek esetén. A \hat{T} csúcsok inaktív rögzített vonalainak száma mindig adott és ez meghatározza a \hat{T} csúcshoz kapcsolódó inaktív belső vonalak maximális számát. Azonban az olyan diagramok, ahol a kérdéses \hat{T} csúcsnak kevesebb inaktív belső vonala van szintén megengedettek, hiszen a \hat{T} csúcs összes inaktív vonalainak száma kevesebb, mint N_i . Ez azt jelenti, hogy elegendő csupán egy \hat{T} csúcs inaktív rögzített vonalainak számát megadni a diagramok generálásánál, az inaktív belső vonalak maximális száma automatikusan következik ebből. A mátrixelemek numerikus számítását pedig úgy érdemes végezni, hogy a belső vonalaknak megfelelő ciklusok olyan stringeken fussanak, amelyek esetében az inaktív indexek maximális száma rögzített.

Megjegyezzük, hogy ez a konvenció első pillantásra problematikusnak tűnhet nemlineáris tagoknál, mivel egy kifejezés optimális faktorizációja különböző lehet, ha az inaktív szummázóindexek száma különböző. Azonban mindig annak a kifejezésnek a kiszámítása a sebességmeghatározó, amelyik a legtöbb inaktív belső indexet tartalmazza, a többi kontrakció kiszámítása mindig sokkal olcsóbb. Ezért az nem növeli a módszer számításigényének a skálázódását, ha az összes tagot a legtöbb inaktív indexet tartalmazó kifejezés optimális faktorizációjának megfelelően számítunk ki.

Aktív terek alkalmazása esetén a CC egyenletek mátrixelemeit nemcsak a projektáló determináns gerjesztési szintje szerint osztályozzuk, hanem a determinánsnak megfelelő gerjesztés inaktív részecske (N_{ip}) és inaktív lyuk (N_{ih}) indexeinek a száma szerint is. Például, kilenc típusú \hat{T}_3 egyenletet különböztetünk meg egy helyett (vö. 1.28.). Azokat az egyenleteket, amelyek egy k-szoros, N_{ip} inaktív részecskét és N_{ih} inaktív lyukat tartalmazó gerjesztéssel történő projekcióval vezethetők le $\hat{T}_k(N_{ip}, N_{ih})$ egyenleteknek fogjuk nevezni.

A megszorított diagramok numerikus reprezentációja szükségessé teszi újabb egész számok bevezetését az 1.4. részben ismertetett 13-tagú számsorozatba. A módosított reprezentációban hét egész szám szimbolizál egy \hat{T} operátort és így egy diagram egy 21-tagú számsorozatnak felel meg:

$$\mu_{1,1}\mu_{1,2}\mu_{1,3}\mu_{1,4}\mu_{1,5} \quad \mu_{2,1}\mu_{2,2}\mu_{2,3}\mu_{2,4}\mu_{2,5} \quad \mu_{3,1}\mu_{3,2}\mu_{3,3}\mu_{3,4}\mu_{3,5}$$

$$\mu_{4,1}\mu_{4,2}\mu_{4,3}\mu_{4,4}\mu_{4,5} \quad \mu_{5}$$

$$(1.31)$$

1.7. Aktív terekre épülő CC módszerek implementálása

Ebben a jelölésben $\mu_{i,4}$ ($\mu_{i,5}$) az inaktív rögzített részecske (lyuk) vonalak száma, amelyek az *i*. \hat{T} csúcsból indulnak ki. Ahogy fent megmutattuk, a szummázóindexek olyan stringeknek felelnek meg, amelyekben az inaktív indexek száma nem lehet magasabb, mint egy felső korlát. Egy adott \hat{T} csúcshoz kapcsolódó inaktív belső vonalak maximális száma N_i -ből valamint az inaktív rögzített vonalak számából, azaz $\mu_{i,4}$ -ből és $\mu_{i,5}$ -ből kiszámolható. Ezért a két új egész szám hozzáadásával kapott hét tagú sorozat a megfelelő \hat{T} csúcsra vonatkozó összes információt hordozza. Figyeljük meg azt is, hogy az integrállista inaktív/aktív indexeinek a számát szintén meghatározzák az N_{ip} , N_{ih} , $\mu_{i,4}$ és $\mu_{i,5}$ számok, így nincs szükség az integrált reprezentáló egyetlen szám mellé további számokat bevezetni.

Példaként tekintsünk három diagramot a $|\Psi_{Ij}^{Ab}\rangle$ -típusú gerjesztések egyenletéből (vö. 13. oldal):



Ezek a megszorított diagramok a következő három algebrai kifejezéssel ekvivalensek:

$$-\hat{P}(\mathbf{A}|\mathbf{B})\sum_{c_{\mathbf{j}}d} \langle k\mathbf{B}||cd\rangle \ t_{\mathbf{j}}^c \ t_{\mathbf{k}}^{\mathbf{A}} \ t_{\mathbf{I}}^d$$
(1.32)

$$\sum_{\substack{c\\k$$

$$\sum_{\substack{c,d\\k(1.34)$$

A megszorított diagramok fenti, 21 számból álló reprezentációinak előállítását a megfelelő hagyományos diagramok 13 tagú számsorozatainak generálásával kezdjük, amit az 1.4. alfejezetben ismertettünk. Ezek után az inaktív részecske és lyuk vonalak lehetséges számát határozzuk meg az összes diagramra, amely a \hat{T}_k egyenletekhez tartozik. A diagramokat aszerint csoportosítjuk, hogy mennyi az inaktív rögzített részecskék (N_{ip}) , illetve az inaktív rögzített lyukak (N_{ih}) száma. Ezek a diagramok felelnek meg az N_{ip} inaktív

30 1. fejezet: A coupled-cluster módszerek automatizált implementálása

részecskét és N_{ih} inaktív lyukat tartalmazó gerjesztéssel történt projekció után kapott mátrixelemeknek (1.7. egyenlet), azaz a $\hat{T}_k(N_{ip}, N_{ih})$ egyenleteknek. Egy adott diagramra az inaktív rögzített részecske, illetve lyuk indexeket elosztjuk a diagram m db \hat{T} csúcsa és a kölcsönhatási csúcs között. Ebből a célból előállítjuk az N_{ip} , illetve N_{ih} számok összes (m + 1) tagú partícióját és a partíciókat alkotó számokat az összes lehetséges módon permutáljuk. A permutált partíció első m száma adja meg $\mu_{i,4}$ -et, illetve $\mu_{i,5}$ -öt. Természetesen csak olyan permutációkat veszünk figyelembe, amelyek esetében az amplitúdó és a kölcsönhatási csúcsok rendelkeznek a megfelelő számú inaktív rögzített részecske és lyuk vonallal.

Különös figyelmet kell fordítanunk az ekvivalens csúcsokra. Ha hagyományos diagramok két csúcsa ekvivalens, akkor a 13-tagú reprezentációban a megfelelő számhármasok azonosak, a diagramhoz tartozó algebrai kifejezést pedig egy $\frac{1}{2}$ -es tényezővel meg kell szorozni. Ilyen hagyományos diagramokból kiindulva a fenti algoritmus olyan 21-tagú sorozatok párjait állítja elő, amelyek egyenlőek egymással, ha az eredetileg ekvivalens csúcsokhoz tartozó számötösöket felcseréljük. A pár két tagja topológiailag ekvivalens és így csak egyiküket szabad figyelembe venni. Ebből az okból kifolyólag a 13-tagú reprezentációnál bevezetett rendezés kiterjesztésére van szükség. Ezért, ha a $\mu_{i-1,1}$ $\mu_{i-1,2}$ $\mu_{i-1,3}$ és $\mu_{i,1}$ $\mu_{i,2}$ $\mu_{i,3}$ számhármasok azonosak, a következő konvenciót alkalmazzuk: I. $\mu_{i-1,4}$ -nek kisebbnek kell lennie, mint $\mu_{i,4}$ vagy a két számnak egyenlőnek kell lennie; II. ha $\mu_{i-1,4} = \mu_{i,4}$, akkor a számötös ötödik tagját szorítjuk meg $\mu_{i-1,5}$ $\leq \mu_{i,5}$ szerint. A megszorított diagramok esetében két csúcs akkor ekvivalens, ha a csúcsokon lévő aktív és inaktív vonalak száma is azonos és ugyanúgy kapcsolódnak a kölcsönhatási csúcshoz, azaz a megfelelő számötösök azonosak. Csak az ilyen diagramokat kell megszorozni az $\frac{1}{2}$ -es tényezővel.

A megszorított diagramok generálása után a diagramok további feldolgozása és a numerikus számolás a megszorítás nélküli diagramoknál leírtakhoz hasonlóan történik. Algebrai kifejezések tárolására itt sincs szükség. Az intermedierek szabad/rögzített részecske/lyuk aktív/inaktív indexeinek a száma közvetlenül adódik ez imént ismertetett numerikus reprezentációból és a kölcsönhatási csúcsok definíciójából. Az intermediereket itt is a diagramokhoz hasonló, egész számokból álló sorozatokkal szimbolizálhatjuk, de ebben az esetben a számsorozat annyi számötösből áll, amennyi az amplitúdó csúcsok száma kiegészítve az integrállista sorszámával.

A következő lépés ismét a diagramok faktorizációja, ami az 1.5. részben ismertetett módon történik. Minden egyes diagramra meghatározzuk az egyes \hat{T} csúcsok kontrahálásának optimális sorrendjét, majd megkeressük az összevonható intermediereket, azaz az olyan intermediereket, amelyek azonos számú szabad/rögzített részecske/lyuk aktív/inaktív indexeket hordoznak és ugyanazokkal az amplitúdó csúcsokkal kontraháljuk őket a következő lépésekben. A

1.7. Aktív terekre épülő CC módszerek implementálása

 $\hat{T}_k(N_{ip}, N_{ih})$ egyenletek diagramjait reprezentáló 21-tagú számsorozatokban a számötösöket átrendezzük az optimális kontrakciós sorrend szerint, ezután pedig magukat a számsorozatokat is sorrendbe rakjuk a 16. oldalon bevezetett rendezés szerint. Az átrendezések után az összevonható intermedierek könnyen felismerhetők, amit a következő példa illusztrál. Tekintsük a 29. oldalon bemutatott három megszorított diagramot és rendezzük az amplitúdó csúcsok számötöseit, illetve magukat a diagramokat:

$11101 \ 11100 \ 11000 \ 00000 \ 7$

11101 22000 00000 00000 8

$11101 \ 22000 \ 11100 \ 00000 \ 11$

A kontrakciókat a

$$11100 \quad 11000 \ 00000 \ 7$$

$$11101 \quad - \qquad 22000 \quad - \qquad 00000 \ 00000 \ 8$$

$$11100 \ 00000 \ 11$$

séma szerint végezzük el, ahol az összekapcsolt intermediereket összeadjuk mielőtt kontrahálnánk a tőlük balra álló amplitúdó csúcsokkal. A fenti séma algebrai alakban, a kontrakciók sorrendjében az

1.
$$X_{k,\mathbf{I}}^{c,\mathbf{B}} = -\sum_{d} \langle k\mathbf{B} || cd \rangle t_{\mathbf{I}}^{d}$$
 $Y_{kl,\mathbf{I}}^{c} = \sum_{d} \langle kl || cd \rangle t_{\mathbf{I}}^{d}$

2.
$$V_{\mathbf{I}}^{c,\mathbf{A}B} = \hat{P}(\mathbf{A}|\mathbf{B}) \sum_{k} X_{k,\mathbf{I}}^{c,\mathbf{B}} t_{k}^{\mathbf{A}} \qquad Z_{\mathbf{I}}^{c,\mathbf{A}B} = \sum_{k
3.
$$W_{\mathbf{I}j}^{\mathbf{A}B} = \sum_{c} \left(V_{\mathbf{I}}^{c,\mathbf{A}B} + Z_{\mathbf{I}}^{c,\mathbf{A}B} \right) t_{\mathbf{j}}^{c}$$$$

alakba írható, ahol X, Y, Z, V és W intermediereket jelölnek.

Ezeket a lépéseket követően a kontrakciók sorrendje, amelyek a $\hat{T}_k(N_{ip}, N_{ih})$ egyenletekhez adnak járulékot a 18. oldalon részletezett rekurzív algoritmus

32 1. fejezet: A coupled-cluster módszerek automatizált implementálása

szerint szervezhető meg. Egyetlen lényeges különbség, hogy az eredeti algoritmusban szereplő számhármasok helyett most a ciklusok a megfelelő számötösökön futnak.

A klaszteramplitúdók és az intermedierek indexeit az aktív tereken alapuló módszereknél is stringek formájában tároljuk. Azért, hogy a megszorított diagramokat kezelni tudjuk megszorított stringeket kell használnunk, azaz olyan stringeket, amelyek adott számú aktív és inaktív indexből állnak. Az ilyen típusú stringek címzését szintén betöltési gráfok (lásd 1.2. ábra) segítségével végezhetjük, amelyek alapján a stringek szorzótáblái is közvetlenül megszerkeszthetők és a stringek tárolására nincs szükség. A klaszteramplitúdókat és az intermediereket a szabad/rögzített aktív/inaktív részecske/lyuk indexek száma szerint csoportosítjuk és tároljuk egy tömbben. A szabad/rögzített és részecske/lyuk indexek sorrendjére a 22. oldalon ismertetett konvenciót alkalmazzuk. A megszorított stringek szorzótábláinak ismeretében a megszorított indexeket tartalmazó klaszteramplitúdók és intermedierek közötti kontrakciók a 22. oldalon bemutatott algoritmussal számíthatók bármilyen módosítás nélkül. A spin- és a térbeli szimmetria az 1.6. fejezetben felvázolt módon aktív terek alkalmazása esetén is kihasználható.

Ebben a fejezetben az általunk kifejlesztett automatizált programozási technikát ismertettük a hagyományos SRCC valamint az aktív tereken alapuló CC módszerek egyenleteinek implementálására. Algoritmusainkat elsősorban ezen modellek általános implementálására terveztük, hiszen ezek azok a módszerek, amelyek komplikált nemlineáris egyenletek megoldását igénylik. A közelítés nélküli CC módszerek mellett implementáltuk a megfelelő linearizált CC, illetve CI modelleket is, amelyek egyenletei triviálisan vezethetők le a CC egyenletek módosításával. A kifejlesztett technikák azonban nemcsak CC és CI problémák kezelésére alkalmasak. Algoritmusaink rugalmasak, könnyen adaptálhatók más kvantumkémiai módszerek (pl. MBPT [71], kanonikus transzformációs elmélet [138]) mátrixelemeinek számítására is, amelyek felépíthetők egyetlen elemi művelettel, a sokindexes mennyiségek szorzásával.

2. fejezet

Multireferencia CC módszerek

2.1. Bevezető megjegyzések

A statikus és a dinamikus korreláció egyidejű kezelése már hosszú ideje kihívás a kutatók számára. Az SRCC módszerek kielégítően számot adnak a dinamikus korrelációról és jól leírják zárt héjú molekulák alapállapotát egyensúlyi geometriájuk körül. Azonban számos kémiailag fontos rendszer, illetve jelenség, mint például molekulák disszociációja, nyílt héjú molekulák vagy gerjesztett állapotok kezelése a két hatás kvantitatív leírását és így valamilyen multireferencia közelítés használatát igényli. Míg a CI elmélet általánosítása multireferencia problémákra viszonylag egyszerű, egy minden tekintetben kielégítő MRCC módszer kifejlesztése rendkívül bonyolult feladatnak bizonyult és máig sem megoldott.

A létező multireferencia CC (MRCC) közelítések három alapvető csoportba oszthatók: Hilbert-tér (Hilbert space, HS), Fock-tér (Fock space, FS) és az állapotspecifikus (state-specific vagy state-selective, SS) CC módszerek [139– 143]. Az első két elmélet a Bloch-egyenleten [144–146] és egy modell térben ható effektív Hamilton-operátoron alapszik. Egyik hátrányuk, hogy számos sajátállapotot kell egyszerre figyelembe venni, amelyek nagy része nem releváns a problém szempontjából. A "betolakodó állapotok" (intruder states [147]) szintén zavaróak lehetnek. Az FSCC módszerek esetében [148–153] feltesszük egy általános hullámoperátor létezését, amely leírja a tanulmányozott rendszert és annak összes egyszeresen, kétszeresen, ... ionizált ionjait egészen addig az ionig, amelyből az összes aktív elektront eltávolítottuk. Következésképpen egyszerre több ionizációs energiát, illetve elektronaffinitást kapunk, azonban a többségük meglehetősen nagy hibával terhelt, hiszen a molekulapályákat a kiindulási molekulára optimáltuk és a molekula többszörösen töltött ionjaira nem optimálisak. Emellett a FSCC közelítések csak gyengén írják le molekulák potenciálfelszíneit. Az MRCC módszerek második típusa, a Hilbert-tér

2. fejezet: Multireferencia CC módszerek

módszerek a Jeziorski és Monkhorst-féle (JM) [140] hullámfüggvény közelítésen alapulnak, amely minden egyes referencia determinánsra egy külön klaszteroperátort alkalmaz. Ezek a módszerek elvileg alkalmasak molekulák leírására egyensúlyi geometriájuktól távoli pontokban is, azonban nem állapotspecifikusak, és gyakorlati alkalmazásukat az egyenletek betolakodó állapotok miatt fellépő instabilitása lehetetlenné teszi. További probléma a hullámfüggvény paramétereinek túl nagy száma, valamint az elmélet spinadaptálásának nehézkessége. Ezeket a problémákat csak speciális aktív terek alkalmazása során sikerült megoldani [154–158], általános esetekben a módszerek nem alkalmazhatók rutinszerűen.

Ezek a nehézségek inspirálták a kutatókat további, a fentiektől alapvetően különböző MRCC módszerek kidolgozására. A legtöbb ilyen közelítés az MRCC módszerek harmadik, állapotspecifikus kategóriájába tartozik [53, 108, 159–178]. Ezen módszerek közös jellemzője, hogy egyszerre csak egy állapot hullámfüggvényét kapjuk meg és nincs szükség több állapot együttes kezelésére. Az SSMRCC elméletek közeli rokonságban állnak a CC lineáris válasz- (linear response, LR) illetve az "equation-of-motion" (EOM) CC elmélettel [179–185], a közelítően extenzív MRCI modellekkel (lásd pl. [186]), valamint a transzformált Hamilton-operátor ("dressed Hamiltonian") formalizmusból származó módszerekkel [80, 187–191].

A számos állapotspecifikus MRCC elmélet közül kettővel foglalkozunk részletesen. A találóan "single-reference MRCC" (SRMRCC) módszernek nevezett közelítést Oliphant és Adamowicz [53] javasolta először. A modell lényegében egy SRCC módszer, amelyben az egyszeres és kétszeres gerjesztések mellett bizonyos magasabb gerjesztéseket is figyelembe veszünk. A fenti szerzők két determinánsból álló aktív terekre implementálták a módszert, később Piecuch és munkatársai [168, 192, 193] általánosították a módszert tetszőleges aktív terekre, azonban legfeljebb csak négyszeres gerjesztéseket tudtak kezelni a klaszteroperátorban. A közelítést kiterjesztették gerjesztett állapotokra is az EOMCC formalizmus segítségével [183, 184, 194]. A módszert számos modellrendszerre és kisebb molekulára tesztelték [169, 192, 193, 195–199]. Később Piecuch és munkatársai [169, 193] valamint Adamowicz és Ivanov [170–172] a módszer több módosított változatát javasolta.

A számunkra fontos másik állapotspecifikus MRCC elmélet Mukherjee és munkatársai által kidolgozott SSMRCC módszer [173, 174, 200]. A közelítés a JM hullámfüggvényen alapul, azonban a Bloch-egyenlet helyett a Schrödingeregyenletből kiindulva bizonyos mellékfeltételek megadásával vezethetők le a módszer egyenletei. A modellt eredetileg két determinánsból álló aktív terekre implementálták [173], később Evangelista és munkatársai a módszert elérhetővé tették tetszőleges számú pályából álló, de csak két elektront tartalmazó aktív terekre [114, 116, 201]. A módszernek számos közelítő variánsa is napvilágot

2.2. Az SRMRCC módszer

látott [202–204]. Meg kell említenünk a Mukherjee-féle közelítéshez hasonló, JM hullámfüggvényre épülő további módszereket is, mint a Mášik, Hubač, Pittner és munkatársaik által fejlesztett MR Brillouin-Wigner CC (MRBWCC) modellt [176, 205–209] vagy a Hanrath által kidolgozott MRexpT módszert [108, 118, 129].

Ebben a fejezetben először bemutatjuk az előzőekben ismertetett automatizált technikák alkalmazását az SRMRCC és a Mukherjee-féle SSMRCC módszer tetszőleges aktív terekre és tetszőleges gerjesztésekre történő implementálására. Megvizsgáljuk a módszerek teljesítőképességét és rámutatunk a hibáikra. Végül megmutatjuk, hogy hogyan lehet részben kiküszöbölni a Mukherjee-féle elmélet hiányosságait.

2.2. Az SRMRCC módszer

2.2.1. Elmélet

A multireferencia CI elméletben rendszerint egy aktív tér referencia determinánsaiból levezethető egyszeresen és kétszeresen (esetleg még magasabban) gerjesztett determinánsokat (virtuális determinánsokat) tekintik, és a CI problémát ezen a bázison oldják meg. Adamowicz és munkatársai felismerték [53, 168, 192], hogy egy teljes aktív tér (CAS) referencia determinánsaiból kiindulva a legfontosabb kijelölhető egy formális referenciaállapotnak (Fermivákuumnak). Az egyszeres, kétszeres (esetleg többszörös) gerjesztések a referencia determinánsokból magasabb gerjesztéseknek tekinthetők a formális Fermi-vákuumra nézve és bevehetők a klaszteroperátorba. Példaként tekintsük a 2.1. ábrán feltüntetett három determinánst. $|\phi_1\rangle$ és $|\phi_2\rangle$ egy aktív tér elemei, $|\chi_l\rangle$ pedig egy kétszeresen gerjesztett virtuális determináns $|\phi_2\rangle$ -höz képest, $|\chi_l\rangle = \mathbf{b}_{\alpha}^+ \mathbf{b}_{\beta}^+ \mathbf{j}_{\alpha}^- \mathbf{j}_{\beta}^- |\phi_2\rangle$. Válasszuk $|\phi_1\rangle$ -et a Fermi-vákuumnak! Vegyük észre, hogy $|\phi_2\rangle$ egy kétszeres gerjesztés $|\phi_1\rangle$ -ből, $|\phi_2\rangle = \mathbf{A}_{\alpha}^+ \mathbf{A}_{\beta}^+ \mathbf{I}_{\alpha}^- \mathbf{I}_{\beta}^- |\phi_1\rangle, |\chi_l\rangle$ pedig kifejezhető mint egy négyszeres gerjesztés $|\phi_1\rangle$ -hez képest: $|\chi_l\rangle = \mathbf{A}_{\alpha}^+ \mathbf{A}_{\beta}^+ \mathbf{b}_{\alpha}^+ \mathbf{b}_{\beta}^+$ $\mathbf{I}_{\alpha}^- \mathbf{I}_{\beta}^- \mathbf{j}_{\alpha}^- |\phi_1\rangle.$

Nyilvánvaló, hogyha egyszeres és kétszeres gerjesztéseket tekintünk a referencia determinánsokból, akkor a fenti módon megszerkesztett gerjesztőoperátoroknak nem lehet kettőnél több virtuális illetve betöltött inaktív indexe. Általánosságban, ha N_i -szeres gerjesztéseket engedünk meg a referencia determinánsokból, akkor a virtuális/betöltött inaktív indexek maximális száma legfeljebb N_i . Ha a legmagasabb gerjesztés az aktív téren belül N_a -szoros a kijelölt Fermi-vákuumhoz képest (vö. 25. oldal), akkor a klaszteroperátorban


2.1. ábra. Az SRMRCC módszer értelmezéséhez: $|\phi_1\rangle$ és $|\phi_2\rangle$ referencia determinánsok, $|\chi_l\rangle$ egy kétszeresen gerjesztett virtuális determináns $|\phi_2\rangle$ -höz képest

 $N_i + N_a$ -szoros gerjesztések lehetnek. Így a klaszteroperátort a

$$\hat{T} = \sum_{k=1}^{N_i + N_a} \hat{T}_k$$
 (2.1)

alakba írhatjuk, ahol \hat{T}_k -t az 1.27. egyenlet definiálja. Vegyük észre, hogy a klaszteroperátorban szereplő gerjesztéseknek megfelelő determinánsok által kifeszített tér pontosan megegyezik egy hagyományos MRCI számításban alkalmazott térrel, feltéve, hogy a szimmetriatiltott referencia determinánsokból származó gerjesztéseket is megengedjük. A fenti klaszteroperátor az 1.4. és az 1.5. egyenletekkel együtt definiálja az SRMRCC módszert.

A SRMRCC közelítés legfőbb előnye, hogy megtartja az SRCC módszerek egyszerűségét és extenzív tulajdonságát; tulajdonképpen egy megszorított klaszteroperátort használó SRCC módszernek is tekinthető. Azonban a Fermivákuum használatának van egy komoly hátránya is: a Fermi-vákuum kiválasztása nem egyértelmű, és a módszer nem invariáns erre a választásra. A molekulák egyensúlyi geometriája körül, ahol a HF determináns dominál a hullámfüggvényben, nem kérdéses a választás. Ezzel szemben távol az egyensúlytól több hasonló súlyú determinánsunk is lehet, és attól függően, hogy melyiket választjuk más energiát kapunk. További komplikációt okoz, hogy gyakran a potenciálfelszín bizonyos pontjaiban egy determináns dominál, viszont más pontokban a determináns súlya nagyon kicsi. Ekkor, elkerülendő a túl nagy klaszteramplitúdók megjelenését és az egyenletek instabilitását, kü-

2.2. Az SRMRCC módszer

lönböző Fermi-vákuumot kell használni a felület bizonyos pontjaiban, ami a felület folytonosságát veszélyezteti.

A módszer másik alapvető problémája a nagy számításigénye. Az egyenletek megoldásának skálázódását, mint minden CC módszernél, az $\langle ab || cd \rangle$ integrállista és a legmagasabb szintű klaszteramplitúdók kontrakciója határozza meg (particle-particle ladder, PPL, kontrakció). Ez az SRMRCC módszer esetében $N_{ah}^{N_a} N_{ap}^{N_a} n_o^{N_i} n_v^{N_i+2}$. Amint látható, a műveletigény meredeken növekszik az aktív tér méretével, ezáltal komolyan korlátozva azt.

Az SRMRCC modell implementálását az 1.7. részben leírtak szerint végeztük el tetszőleges méretű teljes aktív teret feltételezve és tetszőleges N_i -re. A módszer egyenleteinek megoldásához gyakorlatilag a CC(n) közelítés ($n = N_i + N_a$) egyenleteit kell levezetni és megoldani, azzal a megszorítással, hogy a gerjesztéseknek nem lehet több, mint N_i inaktív virtuális/betöltött indexük.

2.2.2. Alkalmazások

Az SRMRCC módszerrel számos tesztszámolást végeztünk. Megvizsgáltuk a módszer teljesítőképességét különös tekintettel a Fermi-vákuum kiválasztása által okozott bizonytalanságra. Az SRMRCC modellt összevetettük más multireferencia módszerekkel, így az MRCI-vel vagy a közelítően extenzív MRCI változatokkal, mint a multireferencia averaged coupled pair functional (MRACPF) [210] vagy a multireferencia averaged quadratic CC (MRAQCC) [211, 212] módszer. Minden esetben egy teljes aktív teret és multikonfigurációs SCF (multiconfiguration self-consistent field, MCSCF) pályákat, használtunk, és a referencia determinánsokból származó egyszeres és kétszeres gerjesztések terén oldottuk meg az egyenleteket (SRMRCCSD, MRCISD, stb. közelítés). A transzformált MO integrálokat a COLUMBUS program [213] segítségével állítottuk elő.

Az alábbiakban két reprezentatív példát mutatunk be, ezek közül az első a vízmolekula szimmetrikus disszociációja. A két kötés egyidejű nyújtásának kvalitatív leírásához legalább egy 4 × 4-es CAS szükséges, amely a 3a₁, 4a₁, 1b₂ és 2b₂ pályákat foglalja magában. A számításokat cc-pVDZ (correlationconsistent polarized valence double-zeta) [214] bázisban, az összes elektront korreláltatva, az egyensúlyi geometriából (\angle (HOH)=110.6°, $R_e = 1.84345$ a.u.) származtatható öt pontban végeztük el, amelyekben FCI eredmények is rendelkezésre állnak [215].

Az eredményeket a 2.2. ábrán mutatjuk be, ahol a módszerek FCI-hez viszonyított hibáit tüntettük fel az O–H kötéstávolság függvényében. Az SR-MRCCSD közelítés abszolút hibája kevesebb, mint 1.2 m E_h , sokkal kisebb, mint az MRCISD eltérése az FCI-től. Ez az abszolút hiba összemérhető a közelítően extenzív MRCI variánsokéval, bár az utóbbi módszerek abszolút



2.2. ábra. A vízmolekula szimmetrikus disszociációjának SRMRCC és más multireferencia módszerekkel számított potenciális energia felülete. Relatív energiák az FCI-hez képest, $R_e = 1.84345$ a.u.

hibája valamivel kisebb. A multireferencia módszerek esetén az abszolút hibánál sokkal fontosabb, hogy a potenciálgörbék az FCI-hez hasonló lefutásúak legyenek. Ezt a potenciálfelszín mentén az FCI-től mérhető legnagyobb és legkisebb eltérések különbségével szokták jellemezni (nonparallelity error, NPE). Jelen esetben az NPE az MRCISD, MRAQCC, MRACPF és SRMRCCSD módszerekre rendre 1.834, 0.188, 0.579 és 0.357 mE_h, azaz az SRMRCCSD modell hibája sokkal kisebb, mint az MRCISD-jé, összemérhető az MRACPF és az MRAQCC hibájával; valamivel kisebb, mint az MRACPF-é és valamivel nagyobb, mint az MRAQCC-jé.

A másik példánk Be/H₂ rendszer potenciálgörbéje, amelyet szintén gyakran használnak multireferencia módszerek tesztelésére [216]. Ha a berillium atom távol van a hidrogén molekulától, a hullámfüggvényben az $|(1a_1)^2(2a_1)^2(3a_1)^2|$ determináns a meghatározó, azonban, ha az atom megközelíti a hidrogént, a H–H kötés megnyúlik, és az $|(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2|$ konfiguráció súlya megnő. Számításainkat a potenciálfelszín három pontjában végeztük, amelyek geometriáját a 216. referenciából vettük, és a Widmark–Malmquist–Roos (WMR) bázist [217] alkalmaztuk a 3s2p(H)/4s3p2d(Be) kontrakciós sémában. Az MCSCF és

2.2. Az SRMRCC módszer

a további korrelációs számításokban az aktív tér a fenti két determinánsból állt. Mivel az aktív pályák szimmetriája eltér, ez egy 2×2 -es CAS-nek felel meg. Az SRMRCC számításokat két különböző módon is elvégeztük. Egyik esetben az első, míg a másik esetben a második determináns volt a Fermi-vákuum. Az eredményeket a 2.1. táblázatban foglaltuk össze.

2.1. táblázat. Relatív energiák mE_h-ban az FCI-hez képest a Be/H₂ rendszer potenciálfelületének három pontjában. Az SRMRCCSD/ a_1 és SRMRCCSD/ b_2 jelölések olyan számítások eredményeire utalnak, amelyekben rendre az $|(1a_1)^2(2a_1)^2(3a_1)^2|$ illetve az $|(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2|$ determinánsokat választottuk Fermi-vákuumnak. ΔE a két eredmény különbségét jelenti. A csillag arra utal, hogy az alkalmazott Fermi-vákuum a domináns determináns a hullámfüggvényben. Az atomtávolságokat atomi egységben tüntettük fel.

| $R(BeH_2)$ | 2.50 | 2.75 | 3.00 |
|-------------------------|-------------|-------------|-------------|
| $R({ m H}_2)$ | 2.78 | 2.55 | 2.32 |
| MRCISD | 2.900 | 3.503 | 4.609 |
| MRAQCC | 0.465 | 0.577 | 1.494 |
| MRACPF | -1.402 | -1.772 | -1.082 |
| $\mathrm{SRMRCCSD}/a_1$ | 1.675 | 2.249 | 1.739^{*} |
| $\mathrm{SRMRCCSD}/b_2$ | 1.268^{*} | 1.890^{*} | 2.469 |
| ΔE | -0.407 | -0.359 | 0.730 |

Az SRMRCC módszer minden pontban lényegesen jobb eredményt ad, mint az MRCI. Az SRMRCC hibája összevethető a közelítően méretkonzisztens MRCI variánsok hibájával, bár kicsit rosszabb azoknál. Az SRMRCC eredmények Fermi-vákuumtól való függését tekintve megállapíthatjuk, hogy a várakozásoknak megfelelően egy adott pontban mindig annak a számításnak a hibája az alacsonyabb, amelyikben a Fermi-vákuum a domináns determináns. Mind a három pontban a kétféle Fermi-vákuummal kapott eredmény eltérése kisebb, mint 1 mE_h, azaz a Fermi-vákuum megválasztásának bizonytalanságából adódó hiba alacsonyabb, mint 1 mE_h. Ez az eltérés, bár nem elhanyagolható, de minden pontban kisebb, mint az SRMRCC illetve a többi módszer abszolút hibája.

A fenti példák illetve az általunk elvégzett további tesztszámítások alapján levonható a következtetés, hogy az SRMRCC közelítés teljesítőképessége nagyon jó. A módszer minden esetben jobb eredményt ad, mint az MRCI, és teljesítménye összemérhető a közelítően méretkonzisztens MRCI változatokéval, bár nem jobb azoknál. A módszer kétségtelen előnye az utóbbiakkal szemben, hogy szigorúan extenzív, és így elvileg nagyobb rendszerekre is biztonsággal

alkalmazható. Elméleti szempontból zavaró hiányossága a Fermi-vákuumtól való függése, ami azonban a gyakorlatban tolerálható hibát okoz. Az elméleti "szépséghiba" mellett komoly hátránya a számításigénynek az aktív tér méretével meredeken növő skálázódása, ami a módszer gyakorlatban történő alkalmazásának legfőbb korlátja. Ezek a nehézségek motiváltak bennünket további MRCC módszerek fejlesztésére.

2.3. Az SSMRCC módszer

2.3.1. Elmélet

A Mukherjee-féle állapotspecifikus MRCC módszer [173, 174, 200], amire a következőkben egyszerűen az SSMRCC rövidítéssel fogunk hivatkozni, ismét egy teljes aktív térből indul ki, melynek determinánsait ϕ_{μ} -vel jelöljük. Az MRCI és az SRMRCC módszerekhez hasonlóan a referencia determinánsokból származó egyszeresen, kétszeresen, ..., *n*-szeresen gerjesztett determinánsokat fogjuk tekinteni; ezeket virtuális determinánsoknak nevezzük, és általános esetben χ_l -lel jelöljük. Azokat a virtuális determinánsokat, melyek ϕ_{μ} -ből származtathatók egyszeres, kétszeres, ..., *n*-szeres gerjesztésekkel $\chi_{l_{\mu}}$ -vel jelöljük, a megfelelő gerjesztőoperátor szimbóluma pedig $\hat{e}_{l_{\mu}}$, azaz $|\chi_{l_{\mu}}\rangle = \hat{e}_{l_{\mu}}|\phi_{\mu}\rangle$.

A rendszer hullámfüggvényét a Jeziorski és Monkhorst által javasolt

$$|\Psi\rangle = \sum_{\mu} e^{\hat{T}^{\mu}} |\phi_{\mu}\rangle c_{\mu}$$
(2.2)

alakba írjuk, ahol a \hat{T}^{μ} klaszteroperátorok egyszeres, kétszeres, ..., *n*-szeres gerjesztéseket tartalmaznak a $|\phi_{\mu}\rangle$ determinánsokhoz képest:

$$\hat{T}^{\mu} = \sum_{l_{\mu}} t_{l_{\mu}} \hat{e}_{l_{\mu}}.$$
(2.3)

A klaszteroperátorból kizárjuk az olyan gerjesztéseket, amelyek csak az aktív téren belül gerjesztenek. A $t_{l_{\mu}}$ klaszteramplitúdók és a c_{μ} együtthatók a hullámfüggvény meghatározandó paraméterei.

Altalában egy χ_l virtuális determináns több referencia determinánsból is levezethető egyszeres, kétszeres, ..., *n*-szeres gerjesztésekkel, azaz $\chi_l = \chi_{l_{\mu}} = \chi_{l_{\nu}}$. Ezért látható, hogy a $t_{l_{\mu}}$ klaszteramplitúdók száma nagyobb, mint a χ_l virtuális determinánsok száma, így, ha a fenti hullámfüggvényt a megszokott módon a Schrödinger-egyenletbe helyettesítjük és projektáljuk az egyenleteket a $\langle \chi_l |$ függvényekkel, akkor a változók és az egyenletek száma eltérő lesz. Ez az MRCC elméletek jól ismert redundancia problémája. Mukherjee a probléma

2.3. Az SSMRCC módszer

megoldására mellékfeltételeket vezetett be, amelyek a módszer extenzivitását és a betolakodó állapotoktól való mentességét is garantálják [173]. Anélkül, hogy a részletekbe mennénk, csak a levezetés végeredményét, a módszer egyenleteit adjuk meg:

$$\langle \chi_{l_{\mu}} | \hat{\mathcal{H}}_{\mu} | \phi_{\mu} \rangle c_{\mu} + \sum_{\nu} \langle \chi_{l_{\mu}} | \mathrm{e}^{-\hat{T}^{\mu}} \mathrm{e}^{\hat{T}^{\nu}} | \phi_{\mu} \rangle \tilde{H}_{\mu\nu} c_{\nu} = 0, \qquad (2.4)$$

ahol

$$\hat{\mathcal{H}}_{\mu} = e^{-\hat{T}^{\mu}} \hat{H} e^{\hat{T}^{\mu}}$$
(2.5)

 $\operatorname{\acute{e}s}$

$$\tilde{H}_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \hat{\mathcal{H}}_{\nu} | \phi_{\nu} \rangle.$$
(2.6)

A 2.4. egyenletek megoldásával kapjuk a klaszteramplitúdókat, míg az ismeretlen c_{μ} együtthatókat és az energiát a $\tilde{H}_{\mu\nu}$ mátrix

$$\sum_{\nu} \tilde{H}_{\mu\nu} c_{\nu} = E c_{\mu} \tag{2.7}$$

sajátértékegyenletének a megoldásával kapjuk. A 2.4. egyenlet első tagját, amely nagy hasonlóságot mutat az SRCC egyenletekben megjelenő mátrixelemekkel (vö. 1.5. egyenlet), direkt tagnak nevezzük, mert ez a tag minden ϕ_{μ} -re csak a \hat{T}^{μ} operátort tartalmazza, és nem függ a többi referencia determinánshoz tartozó klaszteroperátoroktól. Ezzel szemben az egyenlet második tagja különböző referenciákhoz tartozó klaszteroperátorokat tartalmaz, ezért ezt a tagot csatolási tagnak nevezzük.

A fenti állapotspecifikus MRCC módszer kedvező tulajdonságai közé tartozik, hogy szigorúan extenzív és méretkonzisztens, ha lokalizált pályákat használunk; mentes a betolakodó állapotoktól; állapotspecifikus, de alkalmazható mind alap-, mind gerjesztett állapotokra; invariáns az inaktív betöltött és az inaktív virtuális pályák egymás közötti unitér transzformációjára. Előnytelen tulajdonsága, hogy nem invariáns az aktív pályák unitér transzformációjára nézve.

2.3.2. Implementáció

Az SSMRCC módszer implementálását az 1. fejezetben ismertetett automatizált módszerekkel könnyen elvégezhetjük, az egyenletekben szereplő mátrixelemek többsége már rendelkezésünkre áll. Ha egyszeres, kétszeres, ..., n-szeres gerjesztéseket alkalmazunk a \hat{T}^{μ} klaszteroperátorokban, akkor a 2.4.

egyenlet direkt tagja a CC(n) egyenletekben megjelenő mátrixelemmel azonos, azzal a különbséggel, hogy a klaszteroperátorból kizártuk az aktív téren belüli gerjesztéseket és a $\langle \chi_{l_{\mu}} |$ függvények nem lehetnek az aktív tér determinánsai. A mátrixelemet a legegyszerűbben az SRMRCC módszer egyenleteinek megoldására kifejlesztett infrastruktúra segítségével számíthatjuk, amely lehetővé teszi a különböző számú aktív/inaktív indexet tartalmazó gerjesztések eltérő kezelését. Az SRMRCC módszer egyenleteit az $N_i = n$ esetre kell levezetnünk, és az n-szeresnél magasabb valamint az aktív téren belüli gerjesztéseket el kell dobnunk. Hasonló a helyzet a $\tilde{H}_{\mu\nu}$ mátrixelemek esetén, amelyeket szintén az SRMRCC módszer egyenleteiből vezethetjük le, ha \hat{T}^{μ} -t ismét az n-szeres gerjesztéseknél csonkoljuk és az aktív téren belüli gerjesztéseket elhagyjuk, de az egyenleteknek csak az aktív tér determinánsaira való projekcióját tekintjük.

Újabb algoritmusok kifejlesztését csak a csatolási tag $\langle \chi_{l_{\mu}} | e^{-\hat{T}^{\mu}} e^{\hat{T}^{\nu}} | \phi_{\mu} \rangle$ tényezője igényli. A többi mátrixelemhez képest ennek a kifejezésnek különleges tulajdonsága, hogy az $e^{\hat{T}^{\nu}}$ operátor, ami a $|\phi_{\nu}\rangle$ determinánsból származó gerjesztéseket tartalmaz, itt a $|\phi_{\mu}\rangle$ determinánsra hat. Vegyük észre azonban, hogy a \hat{T}^{ν} operátorban szereplő $e_{l_{\nu}}$ gerjesztőoperátorok, ha $|\phi_{\mu}\rangle$ -re hatnak, csak abban az esetben adnak nullától eltérő eredményt, ha a $|\phi_{\mu}\rangle$ -hőz képest is gerjesztőoperátorok, azaz $|\phi_{\mu}\rangle$ -hőz, mint Fermi-vákuumhoz képest kvázi-keltő operátorokból állnak. Hagyjuk el \hat{T}^{ν} -ből az ilyen tulajdonsággal nem rendelkező gerjeszltéseket, és jelöljük az így kapott operátort $\hat{T}^{\nu}(\mu)$ -vel! Ekkor nyilvánvalóan a \hat{T}^{μ} és $\hat{T}^{\nu}(\mu)$ operátorok kommutálnak, és ezért átírhatjuk a mátrixelemet a $\langle \chi_{l_{\mu}} | e^{-\hat{T}^{\mu} + \hat{T}^{\nu}(\mu)} | \phi_{\mu} \rangle$ alakba.

A fenti mátrixelem számításához először végigmegyünk az $e_{l\nu}$ gerjesztőoperátorokon és megvizsgáljuk, hogy a megfelelő stringek tartalmaznak-e olyan virtuális (betöltött) indexeket, amelyek a $|\phi_{\mu}\rangle$ determinánsban betöltött (virtuális) pályáknak felelnek meg. Ha ez nem áll fenn, akkor az adott gerjesztés a $|\phi_{\mu}\rangle$ -höz képest is gerjesztés. Ekkor kiszámítjuk $e_{l\nu}$ virtuális és betöltött stringjeinek címét a $|\phi_{\mu}\rangle$ determinánshoz tartozó betöltési gráfok segítségével, és a $t_{l\nu}$ klaszteramplitúdót a megfelelő $t_{l\mu}$ negatívjához adjuk. Miután a $-\hat{T}^{\mu} + \hat{T}^{\nu}(\mu)$ operátort előállítottuk, a $\langle \chi_{l\mu} | e^{-\hat{T}^{\mu} + \hat{T}^{\nu}(\mu)} | \phi_{\mu} \rangle$ mátrixelemet az exponenciális függvény hatványsora segítségével számítjuk ki. Ehhez szükségünk van egy olyan algoritmusra, amely ki tudja számítani a $-\hat{T}^{\mu} + \hat{T}^{\nu}(\mu)$ operátor előgyényre a $|\phi_{\mu}\rangle$ referencia determinánsból származó egyszeres, kétszeres, ..., *n*-szeres gerjesztések terében.

Egy tetszőleges klaszteroperátor hatását a gerjesztett determinánsok lineáris kombinációjaként megadott függvényre könnyen ki tudjuk számítani, ha mind a klaszteramplitúdókat, mind a függvény együtthatóit stringekkel címezzük. Jelölje $t_{\mathcal{I}_i}^{\mathcal{A}_i}$ az *i*-szeres gerjesztések (i = 1, 2, ..., n) amplitúdóit a klaszteroperátorban, ahol \mathcal{A}_i és \mathcal{I}_i *i*-tagú virtuális, illetve betöltött stringek.

2.3. Az SSMRCC módszer

 $V_{\mathcal{I}_i}^{\mathcal{A}_i}$ fogja jelölni az *i*-szeresen gerjesztett determinánsok együtthatóit a függvényben, míg a $W_{\mathcal{I}_i}^{\mathcal{A}_i}$ tömb tartalmazza ugyanezeknek a determinánsoknak az együtthatóit az operátor által transzformált függvényben. Ezekkel a jelölésekkel a kérdéses műveletre kidolgozott algoritmus az alábbiakban foglalható össze.

```
Nullázzuk a W_{\mathcal{I}_i}^{\mathcal{A}_i} tömb elemeit (i = 1, 2, ..., n)

Ciklus i-re (i = 1, 2, ..., n)

Ciklus j-re (j = 1, 2, ..., n - i)

Ciklus \mathcal{J}_j-re

Ciklus \mathcal{I}_i-re (\mathcal{I}_i \cdot \mathcal{J}_j \neq 0)

\mathcal{K}_{i+j} = \mathcal{I}_i \cdot \mathcal{J}_j

Ciklus \mathcal{B}_j-re

Ciklus \mathcal{A}_i-re (\mathcal{A}_i \cdot \mathcal{B}_j \neq 0)

\mathcal{C}_{i+j} = \mathcal{A}_i \cdot \mathcal{B}_j

W_{\mathcal{K}_{i+j}}^{\mathcal{C}_{i+j}} = W_{\mathcal{K}_{i+j}}^{\mathcal{C}_{i+j}} + sgn_{\mathcal{A}_i\mathcal{B}_j} sgn_{\mathcal{I}_i\mathcal{J}_j} t_{\mathcal{I}_i}^{\mathcal{A}_i} V_{\mathcal{J}_j}^{\mathcal{B}_j}

Ciklus vége \mathcal{A}_i-re

Ciklus vége \mathcal{I}_j-re

Ciklus vége \mathcal{I}_j-re

Ciklus vége j-re

Ciklus vége i-re
```

Az algoritmus csak a stringek szorzótábláinak (1.21. egyenlet) ismeretét feltételezi, magukra a stringekre itt sincs szükség. Az algoritmus, és így a csatolási tag számításigényének skálázódása egy adott μ esetén durván $n_o^n n_v^n$. Ezért a csatolási tag jelentősen olcsóbb, mint a direkt tag, amely $n_o^n n_v^{n+2}$ szerint skálázódik. Megjegyezzük azt is, hogy a fenti algoritmus az 1. fejezetben leírtaknak megfelelően kihasználja a különböző mennyiségek spin- és térbeli szimmetriáját.

Mielőtt egy SSMRCC számítás menetét részletesen ismertetnénk megjegyezzük, hogy implementációnkban egy adott μ -re a direkt tagot, a csatolási tag $\langle \chi_{l\mu} | e^{-\hat{T}^{\mu}} e^{\hat{T}^{\nu}} | \phi_{\mu} \rangle$ tényezőjét és az effektív Hamilton-operátor $\tilde{H}_{\nu\mu}$ mátrixelemeit úgy számítjuk, hogy a $|\phi_{\mu}\rangle$ referencia determinánst használjuk Fermivákuumnak. Gyakorlatilag egy módosított SRMRCC számolást végzünk minden egyes μ -re, majd kiszámítjuk a csatolási tagot. Ez utóbbi az egyetlen olyan mátrixelem, amelyhez más referencia determinánsokhoz tartozó mennyiségek is szükségesek.

Implementációnkban egy SSMRCC számítás az MCSCF egyenletek megoldásával kezdődik, majd előállítjuk a transzformált MO integrálokat. Második lépésben egy μ -re futó ciklusban kiszámítjuk és a merevlemezre mentjük az olyan mennyiségeket, amelyek szükségesek minden referencia determináns

esetében a csatolási taghoz (pl. stringek, klaszteramplitúdók címei, stb). A harmadik lépésben történik az egyenletek iteratív megoldása. Minden iterációs ciklusban egy ciklus fut μ -re, és minden egyes μ -re kiszámítjuk a $\langle \chi_{l_{\mu}} | \mathcal{H}_{\mu} | \phi_{\mu} \rangle$ és $\dot{H}_{\nu\mu}$ mennyiségeket. A két mátrixelem számolását nem választjuk el egymástól, hanem egyszerre számoljuk őket. A gyakorlatban az SRMRCC közelítés mátrixelemeit számítjuk ki azzal a megkötéssel, hogy a \hat{T}^{μ} klaszteroperátorban nem lehetnek aktív téren belüli gerjesztések valamint a bra állapotban lévő függvények a \hat{T}^{μ} gerjesztőoperátorainak megfelelő gerjesztett determinánsok vagy az aktív tér determinánsai. Ez utóbbi determinánsokkal képzett mátrixelemek a $H_{\nu\mu}$ elemi, amelyeket elmentünk a merevlemezre. Ekkor egy $\nu\text{-re futó}$ ciklus indul, amelyben kiszámítjuk a $\langle \chi_{l_{\mu}} | e^{-\hat{T}^{\mu}} e^{\hat{T}^{\nu}} | \phi_{\mu} \rangle$ tényezőket, beolvassuk a $H_{\mu\nu}$ és a c_{ν} mennyiségeket a háttértárolóból, kiszámítjuk a csatolási tagot és a direkt taghoz adjuk. A μ -re futó ciklus végén kiszámítjuk a $t_{l_{\mu}}$ amplitúdók új közelítését (lásd alább), és extrapoláljuk őket a DIIS módszerrel. A $\mu\text{-re}$ futó ciklus után, az iterációs ciklus végén beolvassuk a merevlemezről a $H_{\mu\nu}$ mátrixelemeket, és a ${\cal H}$ mátrix diagonalizálásával meghatározzuk ez energia és a c_{μ} együtthatók új közelítését.

A módszer alkalmazásai során szembesültünk egy fontos problémával, az egyenletek numerikus instabilitásával. Noha az elmélet kiküszöböli a betolakodó állapotok által okozott nehézségeket, ehelyett fellép egy másik, hasonló jellegű probléma. Ennek megértéséhez tekintsük a Jacobi-típusú iterációs képletet, amellyel a $t_{l_{\mu}}$ amplitúdók új közelítését számítjuk az iterációs ciklusokban:

$$t_{l_{\mu}} = \frac{H_{l_{\mu}} + \sum_{m \neq l} H_{lm} t_{m_{\mu}} + \dots + \sum_{\nu} (t_{l_{\nu}} + \dots) \widetilde{H}_{\mu\nu} c_{\nu} / c_{\mu}}{E - H_{ll}}, \qquad (2.8)$$

ahol H_{lm} a Hamilton-operátor mátrixeleme a megfelelő determinánsok között. A fenti formulát a 2.4. egyenletből vezethetjük le, ha a klaszteramplitúdókban lineáris tagokat összegyűjtjük és kifejezzük belőlük a klaszteramplitúdókat. A jobb oldali kifejezés számlálójában a c_{ν}/c_{μ} hányados szerepel, ez pedig nyilvánvalóan numerikus instabilitáshoz vezet, ha c_{μ} sokkal kisebb, mint c_{ν} . Ez a nehézség nem az SSMRCC modell sajátja, korábban észlelték már más, a JM hullámfüggvényen alapuló MRCC közelítés esetében, mint a Hanrath-féle MRexpT módszer. Ha alaposabban megvizsgáljuk a problémát, beláthatjuk, hogy ez a JM hullámfüggvény egy hiányosságának a következménye. A 2.2. egyenlet alapján a JM hullámfüggvényben egy $|\chi_l\rangle$ gerjesztett determináns együtthatója legalacsonyabb rendben $\sum_{\mu} t_{l\mu}c_{\mu}$. Tegyük fel, hogy $|\chi_l\rangle$ súlya az egzakt hullámfüggvényben nem nulla, valamint, hogy a fenti összegben csak egy tag különbözik nullától, a többi valamilyen okból, pl. szimmetria miatt eltűnik, azaz $|\chi_l\rangle$ együtthatója JM hullámfüggvényben $t_{l_{\mu}}c_{\mu}$. Ekkor, ha a c_{μ}

2.3. Az SSMRCC módszer

együttható nagyon kicsi, a $t_{l\mu}$ amplitúdónak nagyon nagynak kell lennie, hogy a determináns súlya helyes legyen. A nagy amplitúdók megjelenése nemcsak elméleti szempontból zavaró, hanem az egyenletek instabilitásához is vezet.

A probléma kiküszöbölésére több kísérletet is tettünk. Egyrészről, adaptálva a Hanrath által az MRexpT módszer esetében javasolt megoldást [218], figyelmen kívül hagyjuk azokat a referencia determinánsokat, amelyek együtthatója kisebb, mint 10^{-6} . Mivel a kis együtthatójú referencia determinánsokból származó virtuális determinánsok súlya – bár nem nulla – meglehetősen kicsi, az energiában okozott hiba rendszerint elhanyagolható. Azonban bizonyos esetekben ez nem elegendő az iterációs eljárás konvergenciájához. Ekkor a Tyihonov-féle regularizációs eljárást alkalmazzuk, amelyet Taube és munkatársai [219] alkalmaztak először a CC elméletben a linearizált CCSD módszer egyenleteinek megoldásánál. A regularizáció használatát Evangelista és munkatársai már korábban javasolták az SSMRCC egyenletek instabilitásának megszüntetésére [220]. Az eljárás lényege, hogy a 2.8. egyenletben a c_{ν}/c_{μ} szinguláris hányadost kicseréljük a $c_\nu c_\mu/(c_\mu^2+\omega^2)$ kifejezéssel, ahol ω egy valós szám. Nyilvánvaló, hogy az $\omega = 0$ esetben visszakapjuk az eredeti hányadost. A gyakorlatban azt találtuk, hogy $\omega = 0.01$ használatával az egyenletek általában konvergálnak. Legtöbbször elegendő a regularizációt csak az első néhány lépésben végezni. Ekkor a regularizáció nem változtatja meg a végső energiát. Bizonyos rendszerekre a regularizációt a teljes iteratív eljárás során folytatni kell, és ez természetesen befolyásolja az energiát is. Tesztszámításaink alapján az energiában okozott hiba néhány 10 μE_h -t tesz ki.

A felvázolt konvergenciagyorsító eljárásokkal az esetek többségében sikerült az iteratív eljárást konvergáltatni. Azonban a konvergencia általában nagyon lassúnak bizonyult és voltak bizonyos rendszerek, amelyekre nem sikerült megoldani az egyenleteket. Ezek a tapasztalatok vezettek egy hatékonyabb algoritmus kifejlesztéséhez [9], amely a 2.4. egyenletek részleges linearizálásán alapszik. Láttuk, hogy azokra a referencia determinánsokra, amelyek c_{μ} koefficiense nagyon kicsi, bizonyos $t_{l_{\mu}}$ klaszteramplitúdók nagyon nagyok lehetnek. Viszont ezekben az esetekben is a kettő szorzatának egynél jóval kisebbnek kell lennie. Ezért célszerű bevezetni a $\tau_{l_{\mu}} = t_{l_{\mu}}c_{\mu}$ mennyiségeket és a velük kifejezett klaszteroperátorokat:

$$\hat{\tau}^{\mu} = \sum_{l_{\mu}} \tau_{l_{\mu}} \hat{e}_{l_{\mu}}.$$
(2.9)

Ekkor a módszer egyenletei felírhatók a $\tau_{l_{\mu}}$ változókban részben lineáris alak-

ban:

$$\langle \chi_{l_{\mu}} | \hat{H} + [\hat{H}, \hat{\tau}^{\mu}] + \frac{1}{2!} [[\hat{H}, \hat{\tau}^{\mu}], \hat{T}^{\mu}] + \frac{1}{3!} [[[\hat{H}, \hat{\tau}^{\mu}], \hat{T}^{\mu}], \hat{T}^{\mu}] + (2.10)$$

$$\frac{1}{4!} [[[[\hat{H}, \hat{\tau}^{\mu}], \hat{T}^{\mu}], \hat{T}^{\mu}], \hat{T}^{\mu}] | \phi_{\mu} \rangle + \sum_{\nu} \langle \chi_{l_{\mu}} | \mathrm{e}^{-\hat{T}^{\mu}} \mathrm{e}^{\hat{T}^{\nu}} | \phi_{\mu} \rangle \tilde{H}_{\mu\nu} c_{\nu} = 0.$$

Vegyük észre, hogy a direkt tagból eltűnt a c_{μ} együttható, és könnyen látható, hogy a 2.8. egyenletet átírva a $\tau_{l_{\mu}}$ változókra a c_{μ} -vel való osztás szintén eltűnik.

Az új algoritmusban az egyenletek megoldása egymásba ágyazott iteratív ciklusokban történik. A külső ciklusban számítjuk a c_{μ} koefficienseket a 2.7. egyenlet megoldásával. A belső ciklusban határozzuk meg a $\tau_{l_{\mu}}$ amplitúdók értékét rögzített c_{μ} együtthatók mellett. Itt minden egyes μ -re megoldjuk a 2.10. egyenleteket, úgy, hogy a más referencia determinánshoz tartozó $\tau_{l_{\nu}}$ -ket nem változtatjuk és az összes $t_{l_{\nu}}$ amplitúdó értéke is állandó. Ezek után kiszámítjuk a $t_{l_{\mu}}$ amplitúdók új közelítését elosztva a $\tau_{l_{\mu}}$ együtthatókat c_{μ} -vel. A belső ciklus addig tart, míg az összes $\tau_{l_{\mu}}$, illetve $t_{l_{\mu}}$ amplitúdó nem változik számottevő mértékben egyik μ -re sem. A külső ciklus végén kiszámítjuk a $\tilde{H}_{\mu\nu}$ mátrixelemeket és diagonalizáljuk a mátrixot, így kapjuk a c_{μ} együtthatók és az energia következő közelítését. A külső iteráció akkor ér véget, amikor az energia és a c_{μ} együtthatók változása egy adott küszöbértéknél kisebb mértékű. A felvázolt algoritmussal minden esetben sikerült megoldanunk a módszer egyenleteit.

2.3.3. Alkalmazások

A Mukherjee-féle módszerrel már korábban is számos tesztszámítást végeztek [114, 116, 173, 174, 200, 201], de ezek a tanulmányok – általános implementáció hiányában – csak két elektront tartalmazó aktív terekre korlátozódtak. Másik fontos hiányosságuk volt, hogy a módszer teljesítményét nem vetették össze az MRCI és a közelítően extenzív MRCI variánsok teljesítményével, csak az SRCC és más MRCC modellekkel szemben tesztelték. Mi számos tesztszámolást végeztünk, mind kételektronos, mind nagyobb aktív terekre. Számításainkban legtöbbször csak az egyszeres és kétszeres gerjesztéseket vettük figyelembe a klaszteroperátorban (SSMRCCSD közelítés), és összehasonlítottuk a módszert az említett MRCI-típusú közelítésekkel is. A két elektront tartalmazó aktív terek esetében – a korábbi tanulmányok megállapításaival összhangban – azt találtuk, hogy az SSMRCC módszer teljesítménye kielégítő. Ez a következtetés azonban nem bizonyult helytállónak nagyobb aktív terekre. A következőkben két ilyen példát mutatunk be.

Az első példa a víz 2.2.2. alfejezetből ismert szimmetrikus disszociációs görbéje, amelyet a 2.3. ábrán mutatunk be. Amint az ábra alapján szembetűnő,



2.3. ábra. A vízmolekula szimmetrikus disszociációjának SSMRCCSD és más multireferencia módszerekkel számított potenciális energia felülete. Relatív energiák az FCI-hez képest, $R_e = 1.84345$ a.u.

az SSMRCC módszer teljesítménye – mind az abszolút hiba, mind az NPE tekintetében – meglehetősen gyenge. Az egyensúlyi geometriánál az abszolút hiba még elfogadható, de nagyobb, mint az SRMRCC és a közelítően méretkonzisztens MRCI modellek hibája. Nagy magtávolságoknál a hiba nagyobb, mint az MRCI hibája, bár a disszociációs energia MRCI minőségű. A közepes magtávolságoknál, ahol a rendszer multikonfigurációs jellege a legnagyobb, a módszer nagyon gyenge eredményeket ad, aminek az is következménye, hogy az SSMRCC NPE-je a legnagyobb a vizsgált közelítések között.

Másik példánk a nitrogénmolekula disszociációja. A számításokat cc-pVDZ [214] bázisban végeztük, és a nitrogénmolekula $1\sigma_g^+$ és $1\sigma_u^+$, illetve a nitrogén atom 1s pályáit befagyasztottuk. Egy 6 × 6-os teljes aktív teret alkalmaztunk, amely a $3\sigma_g^+$, $1\pi_u$, $1\pi_g$ és $3\sigma_u^+$ pályákból állt. A számításokat hat pontban, 2.118, 2.4, 2.7, 3.0, 3.6 és 4.2 bohr-os magtávolságnál végeztük el. Az FCI eredményeket a 14. hivatkozásból vettük. Az eredményeket a 2.4. ábrán jelenítettük meg. Az ábra alapján levonhatjuk a következtetést, hogy az SRMRCC és módosított MRCI modellek teljesítménye nagyon jó. Erre a rendszerre az SRMRCC NPE-je jobb, mint az MRAQCC és MRACPF módszereké, de meg-



2.4. ábra. A nitrogénmolekula disszociációjának SSMRCCSD és más multireferencia módszerekkel számított potenciális energia felülete. Relatív energiák az FCI-hez képest.

lepő módon az MRCI NPE-je még ennél is jobb. Ezzel szemben az SSMRCC módszer teljesítménye rendkívül gyenge. Az egyensúly környezetében MRCIminőségű eredményt ad az abszolút hibát tekintve, viszont növelve a magtávolságot az energiák fokozatosan romlanak, és a disszociációs határban már katasztrofálisan nagy a hiba az FCI-hez képest. Ennek megfelelően az NPE is nagyon rossz.

Összegezve a fenti tapasztalatokat és a további tesztszámításaink eredményeit arra a következtetésre jutottunk, hogy nagyobb aktív terek esetén az SSMRCC módszer teljesítménye nem kielégítő. A problémát tovább súlyosbítja a módszer jelentős számításigénye, amely elsősorban a nagyszámú klaszteramplitúdó következménye. Emellett zavaró még az előző részben felvázolt konvergenciaprobléma, amely ugyan megoldható, de a számítás költségeit szintén jelentősen növeli. Ezek a nehézségek sarkaltak minket módosított SSMRCC modellek kidolgozására, amelyek a fenti két probléma – a gyenge teljesítmény és a magas számításigény – közül legalább az egyiket kiküszöbölik.

2.4. Módosított SSMRCC módszerek

2.4. Módosított SSMRCC módszerek

2.4.1. Elmélet

Vizsgáljuk meg az SSMRCCSD közelítés gyenge teljesítményének az okát! Ehhez tekintsük először az MRCISD egyenleteket:

$$\sum_{m} \langle \xi_l | \hat{H} | \xi_m \rangle C_m = E C_l, \qquad (2.11)$$

ahol ξ_m egy referencia determináns vagy egy virtuális determináns, C_m a hozzátartozó CI együttható. Jól látszik, hogy itt – akárcsak az FCI esetében – egy ξ_m determináns kölcsönhat a Hamilton-operátoron keresztül minden olyan determinánssal, amely egyszeres vagy kétszeres gerjesztés ξ_m -hez képest. A C_m együttható pedig egy olyan integrállal szorzódik, amely a két determinánst megkülönböztető indexektől függ.

Most tekintsük a 2.4. SSMRCC egyenleteket és vizsgáljuk először a direkt tagot! Kifejtve a legalacsonyabb rendű, klaszteramplitúdókban lineáris tagokig a

$$\langle \chi_{l_{\mu}} | \hat{\mathcal{H}}_{\mu} | \phi_{\mu} \rangle c_{\mu} = \langle \chi_{l_{\mu}} | \hat{H} | \phi_{\mu} \rangle c_{\mu} + \sum_{m_{\mu}} \langle \chi_{l_{\mu}} | \hat{H} | \chi_{m_{\mu}} \rangle t_{m_{\mu}} c_{\mu} + \cdots$$
(2.12)

összefüggést kapjuk. Itt szintén megjelenik a ϕ_{μ} referencia determináns és a belőle származó egyszeresen és kétszeresen gerjesztett virtuális determinánsok kölcsönhatása (első tag), valamint a ϕ_{μ} -höz képest egyszeresen és kétszeresen gerjesztett virtuális determinánsok egymással való kölcsönhatása (második tag). Teljesen hiányzik viszont a ϕ_{μ} és a többi referencia determináns közötti csatolás (azaz a $\langle \phi_{\nu} | \hat{H} | \phi_{\mu} \rangle$ -típusú mátrixelemek), valamint a ϕ_{μ} -ből származó és a többi referencia determinánsból levezethető virtuális determinánsok közötti csatolás, ha ez utóbbiak magasabb, mint kétszeres gerjesztések ϕ_{μ} -höz képest (azaz a $\langle \chi_{l_{\nu}} | \hat{H} | \chi_{m_{\mu}} \rangle$ -típusú mátrixelemek, ha $\chi_{l_{\nu}}$ nem egyszeres vagy kétszeres gerjesztés ϕ_{μ} -höz képest is).

A hiányzó kölcsönhatásokról az SSMRCC egyenletek csatolási tagja lenne hivatott számot adni, ezért most vizsgáljuk ezt a tagot! A legalacsonyabb rendben a

$$\sum_{\nu} \langle \chi_{l_{\mu}} | e^{-\hat{T}^{\mu} + \hat{T}^{\nu}(\mu)} | \phi_{\mu} \rangle \tilde{H}_{\mu\nu} c_{\nu} = \sum_{\nu} (t_{l_{\nu}} - t_{l_{\mu}}) \langle \phi_{\mu} | \hat{H} | \phi_{\nu} \rangle c_{\nu} + \cdots$$
(2.13)

egyenlőségnek megfelelően közelíthetjük a csatolási tagot. Itt már megjelenik egy $t_{l\nu}$ amplitúdó, azonban ez a \hat{T}^{ν} operátorban a $\chi_{l\nu}$ (= $\chi_{l\mu}$) virtuális determinánshoz tartozó amplitúdó. Ez pedig egy olyan determináns, amely egyszeres vagy kétszeres gerjesztés ϕ_{μ} -höz képest. Emellett ez az amplitúdó, ellentétben

az MRCI egyenletek megfelelő tagjával, egy olyan integrállal szorzódik, amely a ϕ_{μ} és ϕ_{ν} determinánsokat megkülönböztető indexektől függ. Másrészről ez utóbbi integrál pontosan a direkt tagból hiányzó, referencia determinánsok közötti csatolási tag, amely viszont így, szemben az MRCI egyenletek megfelelő tagjával, nem csak a ϕ_{ν} determináns együtthatójával, hanem még egy $(t_{l\nu} - t_{l\mu})$ faktorral is szorzódik. Tehát a direkt tagból hiányzó, virtuális, illetve referencia determinánsok közötti kölcsönhatási tagok nem, illetve hibásan jelennek meg legalacsonyabb rendben a csatolási tagban. Az SSMRCC módszer gyenge teljesítményének vélhetően ez az alapvető oka.

A különböző referencia determinánsokból származó virtuális determinánsok közötti csatolás hiánya azonban egyszerűen orvosolható. Egy ϕ_{μ} referencia determinánshoz tartozó egyszeresen és kétszeresen gerjesztett virtuális determinánsok csak olyan más referencia determinánsból származó virtuális determinánsok csak olyan háromszoros és négyszeres gerjesztések tartorba az olyan háromszoros és négyszeres gerjesztések tartorba az olyan háromszoros és négyszeres gerjesztések valamelyik másik referencia determinánshoz képest, akkor megjelennek a hiányzó csatolási tagok. Az SRMRCC módszer tárgyalásánál leírtak alapján nyilvánvaló, hogy ez olyan háromszoros és négyszeres gerjesztések figyelembevételét jelenti, amelyekben az inaktív virtuális és betöltött indexek száma legfeljebb kettő. Ezért a JM hullámfüggvényben (2.2. egyenlet) a ϕ_{μ} -höz képest egyszeres és kétszeres gerjesztéseket generáló klaszteroperátorokat – jelöljük ezeket \hat{T}_{1}^{μ} -vel, illetve \hat{T}_{2}^{μ} -vel – ki kell egészítenünk a

$$\hat{T}_{3}^{\mu t} = \sum_{i < j} \sum_{\mathbf{K}} \sum_{\mathbf{A}} \sum_{b < c} t_{ij\mathbf{K}}^{\mathbf{A}bc} \mathbf{A}^{+} b^{+} c^{+} i^{-} j^{-} \mathbf{K}^{-}$$
(2.14)

 $\operatorname{\acute{e}s}$

$$\hat{T}_{4}^{\mu\mathbf{q}} = \sum_{i < j} \sum_{\mathbf{K} < \mathbf{L}} \sum_{\mathbf{A} < \mathbf{B}} \sum_{c < d} t_{ij\mathbf{K}\mathbf{L}}^{\mathbf{AB}cd} \mathbf{A}^{+} \mathbf{B}^{+} c^{+} d^{+} i^{-} j^{-} \mathbf{K}^{-} \mathbf{L}^{-}$$
(2.15)

operátorokkal, ahol ezúttal az i, j (**K**, **L**) indexek tetszőleges betöltött (aktív betöltött), míg a b, c, d (**A**, **B**) tetszőleges virtuális (aktív virtuális) pályákat jelölnek a ϕ_{μ} determinánsban. A t és a q szimbólumok arra utalnak, hogy nem az összes háromszoros, illetve négyszeres gerjesztést vettük figyelembe, hanem az aktív indexek száma alapján szelektáltuk azokat. Ezekkel az operátorokkal a hullámfüggvény a

$$|\Psi\rangle = \sum_{\mu} e^{\hat{T}^{\mu}SDtq} |\phi_{\mu}\rangle c_{\mu} = \sum_{\mu} e^{\hat{T}_{1}^{\mu} + \hat{T}_{2}^{\mu} + \hat{T}_{3}^{\mu t} + \hat{T}_{4}^{\mu q}} |\phi_{\mu}\rangle c_{\mu}$$
(2.16)

alakba írható. A módszer egyenletei továbbra is a 2.4.–2.7. egyenletek maradnak azzal a különbséggel, hogy az egyenletekben az eredeti \hat{T}^{μ} -k helyett

2.4. Módosított SSMRCC módszerek

a fenti módon definiált $\hat{T}^{\mu \text{SDtq}}$ operátorokat kell használni, valamint a 2.4. egyenletben $\chi_{l_{\mu}}$ ezúttal a $\hat{T}^{\mu \text{SDtq}}$ operátor gerjesztéseinek megfelelő virtuális determináns. A módosított hullámfüggvény és az egyenletek definiálják az SSMRCCSDtq módszert. Ennek egy közelítő változatát is bevezettük, ahol a klaszteroperátorban csak a háromszoros gerjesztéseket vesszük figyelembe és a $\hat{T}_4^{\mu q}$ operátort, illetve az egyenletekben a megfelelő projekciókat elhagyjuk. Erre a közelítésre az SSMRCCSDt rövidítéssel fogunk hivatkozni.

Fontos megjegyezni, hogy mindkét újonnan bevezettet módszer extenzív. Ez abból következik, hogy a direkt tag mindig csak csatolt (connected) tagokból áll, akármilyen klaszteroperátort használunk. A csatolási tag extenzivitása nem triviális, azonban Mukherjee és munkatársai korábban belátták [173, 174, 200], hogy a tag extenzív, ha minden referencia determináns esetében azonos típusú klaszteroperátort alkalmazunk, ahogy azt jelen esetben is tesszük.

Az SSMRCCSDtq módszerben tehát az eredeti SSMRCCSD modell egyenleteiből hiányzó, virtuális determinánsok közötti csatolási tagokat úgy vettük figyelembe, hogy a \hat{T}^{μ} operátorba bevettük az olyan gerjesztéseket, amelyek az adott ϕ_{μ} -höz képest egyszeresen és kétszeresen gerjesztett virtuális determinánsokkal kölcsönható, más referencia determinánsból származó virtuális determinánsokat generálnak. Az SSMRCCSDtq módszer sem veszi azonban figyelembe a referencia determinánsok közötti csatolást. Az ilyen csatolási tagok viszont jóval kevesebben vannak, mint a virtuális determinánsok közötti csatolási mátrixelemek, így remélhető, hogy az előbbiek hatása a módszer teljesítőképességére kisebb.

Az ár, amit a helyreállított virtuális-virtuális csatolásért fizetnünk kell, a hullámfüggvény paramétereinek megnövekedett száma és a számításigény rosszabb skálázódása. Az eredeti SSMRCC módszerek skálázódását a direkt tagok műveletigénye határozza meg, a csatolási tagok skálázódása sokkal alacsonyabb. A direkt tagok számításánál a legdrágább művelet a PPL kontrakció, ami az SSMRCCSD közelítés esetén – az SR CCSD-hez hasonlóan – $n_o^2 n_v^4$ szerint skálázódik. Az SSMRCCSDtq módszer esetén a legnagyobb műveletigényű kontrakció a négyszeres gerjesztések PPL-típusú kontrakciója, amely skálázódása azonos egy 2×2-es CAS-re épülő SRMRCCSD számítás PPL kontrakciójának a skálázódásával (lás
d 37. oldal), azaz $N^2_{ah}N^2_{ap}n^2_on^4_v.$ Ha N_{ref} darab referencia determinánsunk van, az SSMRCCSD és SSMRCCSDtq módszerek skálázódása ezek alapján rendre $N_{ref}n_o^2n_v^4$ és $N_{ref}N_{ah}^2N_{ap}^2n_o^2n_v^4$. Hasonlóan belátható, hogy az SSMRCCSDt modell számításigénye $N_{ref}N_{ah}N_{ap}n_o^2n_v^4$ szerint növekszik. Formálisan tehát mindegyik SSMRCC közelítés a rendszer méretének hatodik hatványával skálázódik, azonban a számításigény az aktív tér méretétől is függ, és ez a függés sokkal kifejezettebb a módosított módszerek esetén. Erdemes összevetni az SRMRCC és az SSMRCC közelítések skálázó-

dását. Az SRMRCCSD módszer $N_{ah}^{N_a} N_{ap}^{N_a} n_o^2 n_v^4$ -el skálázódik (37. oldal). Az egyszerűség kedvéért tegyük fel, hogy az aktív alfa és béta elektronok száma megegyezik és így N_{ah} páros, továbbá, hogy $N_{ah} = N_{ap}$. Ez utóbbi következménye, hogy N_a is megegyezik N_{ah} -val, illetve N_{ap} -vel és egy $N_a \times N_a$ -s CAS-szel dolgozunk. Ekkor a referencia determinánsok számát az

$$N_{ref} = \binom{N_a}{N_a/2}^2 \tag{2.17}$$

képlet adja meg, amennyiben nem használjuk ki a molekula szimmetriáját. Az SRMRCCSD módszer esetében az $n_o^2 n_v^4$ tényező előtt álló prefaktor $N_a^{2N_a}$ -ra egyszerűsödik, ami könnyen látszik, hogy gyorsabban tart a végtelenhez, mint N_{ref} vagy akár $N_{ref} N_{ah}^2 N_{ap}^2$. Tehát, mind az eredeti, mind a módosított SSMRCC közelítések skálázódása sokkal jobb, mint az SRMRCC módszeré. Tekintsük példaként az előző alfejezetben vizsgált vizet és nitrogént. Ezekre a rendszerekre N_a rendre 4, illetve 6, és az $n_o^2 n_v^4$ tényező prefaktora 6.5 · 10⁴, illetve 2.2 · 10⁹ az SRMRCCSD, míg 9.2 · 10³, illetve 5.2 · 10⁵ az SSMRCCSDtq módszerekre. Ez azt jelenti, hogy az SSMRCC közelítések számításigénye még ilyen kis méretű aktív terekre is nagyságrendekkel alacsonyabb.

Az SSMRCCSDt és SSMRCCSDtq módszereket egyszerűen implementáltuk az SSMRCC és SRMRCC modellekre kifejlesztett infrastruktúra segítségével. Mint azt a 2.3.2. részben említettük, SSMRCC implementációnk már eleve az SRMRCC módszer mátrixelemeinek számítására kidolgozott algoritmusokra épült, így a módosított klaszteroperátor figyelembevételéhez egyszerűen csak meg kellett engedni a háromszoros, illetve négyszeres gerjesztéseket is, ami az SSMRCC kód triviális módosításait jelentette.

2.4.2. Alkalmazások

A módosított SSMRCCSD módszerek tesztelésére több rendszerre végeztünk számításokat. Tapasztalatainkat a 2.2.2. részből ismert víz és nitrogén disszociációs görbék példáján mutatjuk be, amelyek a 2.5. és 2.6. ábrákon láthatók.

A víz szimmetrikus disszociációjának esetében az NPE az SSMRCCSD, SSMRCCSDt, SSMRCCSDtq, MRCISD, MRAQCC, MRACPF és SRMRCC-SD módszerekre rendre 3.576, 1.286, 0.723, 1.834, 0.188, 0.579 és 0.357 mE_h. Nitrogénre ezek a számok rendre 12.033, 1.671, 0.317, 0.526, 1.115, 1.667 és 0.731 mE_h. Az eredmények azt jelzik, hogy – a várakozásoknak megfelelően – a módosított SSMRCCSD módszerek teljesítménye, mind az abszolút hibát, mind az NPE-t tekintve jelentősen jobb, mint az eredeti közelítésé. Az SSMRCCSDtq módszer hibája általában egy nagyságrendet javul az eredeti



2.5. ábra. A vízmolekula szimmetrikus disszociációjának SSMRCCSDtq és más multireferencia módszerekkel számított potenciális energia felülete. Relatív energiák az FCI-hez képest, $R_e = 1.84345$ a.u.

közelítéshez képest. Az SSMRCCSDtq hibája általában az SRMRCCSD modelléhez hasonló és összemérhető a közelítően méretkonzisztens MRCI variánsok hibájával. Az SSMRCCSDt közelítés hibája átlagban kétszer akkora, mint az SSMRCCSDtq esetében, de ez még mindig az MRCI-vel összemérhető. A módosított módszerek jól viselkednek a közepes magtávolságoknál, ahol a rendszerek hullámfüggvénye erőteljesen multikonfigurációs jellegű, és jól adják meg a disszociációs energiát is.

Az eddig ismertetett számításokban kizárólag kanonikus MCSCF pályákat használtunk. Mivel a módszerek nem invariánsak a pályák unitér transzformációjára, érdemes megvizsgálni, hogy hogyan viselkednek a módszerek más pályákkal. Ezért az eredeti és a módosított SSMRCC közelítéseket lokalizált pályákkal is teszteltük [42]. Ebben a tanulmányban azt találtuk, hogy mindegyik SSMRCC módszer teljesítménye sokkal jobb a lokalizált bázisban. Az SSMRCCSD modell hibája összemérhető az MRCI hibájával, az SSMRCCSDt módszer pedig már minden vizsgált multireferencia közelítésnél jobb eredményt ad, és a négyszeres gerjesztések figyelembevételére már nincs is szükség. A látványos javulás oka valószínűleg két tényezőnek köszönhető. Egyrészről a hi-



2.6. ábra. A nitrogénmolekula disszociációjának SSMRCCSDtq és más multireferencia módszerekkel számított potenciális energia felülete. Relatív energiák az FCI-hez képest.

ányzó csatolási tagok a lokalizált bázisban vélhetően kisebbek ezért elhagyásuk is kisebb hibát okoz. Másrészről a módszerek lokalizált bázisban méretkonzisztensek, ami biztosítja a helyes viselkedésüket nagyobb magtávolságoknál is.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy az általunk kifejlesztett SSMRCCSDt modell – különösen lokalizált pályák használatával – egy nagyon pontos multireferencia módszer, melynek alkalmazását az MRCI és a közelítően extenzív MRCI közelítések helyett ajánlhatjuk. Az egyetlen fennmaradó, de komoly probléma a módszer számításigénye. Bár a közelítés formálisan úgy skálázódik, mint az MRCI, illetve a módosított MRCI módszerek, a gyakorlatban jelentősen drágább azoknál a hullámfüggvény paramétereinek és a kiszámítandó mátrixelemeknek a nagy száma miatt. A problémát tovább súlyosbítják az egyenletek megoldásánál fellépő konvergencianehézségek, amelyek következtében sokkal több iterációs lépés szükséges az egyenletek megoldásához, mint valamely MRCI számítás esetén. A módszer nagy számításigénye valószínűleg meg fogja akadályozni, hogy a kvantumkémia standard módszerévé váljon. Mindazonáltal, véleményünk szerint a módszer kifejlesztése fontos lépés egy minden szempontból kielégítő multireferencia CC közelítés kidolgozása felé.

3. fejezet

Analitikus energiaderiváltak CC és CI módszerekre

3.1. Bevezető megjegyzések

Az energia deriváltjainak számítása minden kvantumkémiai módszer esetében nagyon fontos kérdés [221]. Molekulák geometriájának optimálása, átmeneti állapotok és reakcióutak jellemzése valamint elsőrendű molekuláris tulajdonságok számítása szinte lehetetlen az energia gradiensei nélkül. Az energia második deriváltjai kulcsszerepet játszanak harmonikus rezgési frekvenciák, elektromos polarizálhatóságok és a mágneses magrezonancia (NMR) spektrum paramétereinek meghatározásában [222]. A magasabb deriváltak elengedhetetlenek a nemlineáris optikai mennyiségek számításához és a rezgési színkép kvantitatív leírásához [222, 223].

Az energia deriváltjait könnyen lehet numerikusan számolni, azonban már az első deriváltak numerikus meghatározása is legalább két energiaszámítást igényel minden egyes perturbációra, pl. az elektromos térerősség minden komponensére vagy minden magkoordinátára. Ezzel szemben a gradiens analitikus számítása nem függ a perturbációk számától és általában ugyanannyiba kerül, mint maga az energiaszámítás. Magasabb deriváltak esetében a numerikus deriválás általában még előnytelenebb az analitikushoz képest. Ennek oka nemcsak a magasabb számításigény, hanem a többszörös numerikus deriválás nagy numerikus hibája. Emellett komplex perturbációk esetén – ilyen pl. a mágneses tér – a numerikus deriválás komplex aritmetika használatát igényelné, míg a megfelelő analitikus deriváltak valós aritmetikával számolhatók. Ezek alapján az analitikus deriváltak implementálása a modern kvantumkémia központi kérdése.

Az első mérföldkő az analitikus deriváltak rutinszerű alkalmazása felé a Pulay Péter által kidolgozott HF analitikus gradiens volt [224]. Az első sikeres

3. fejezet: Analitikus energiaderiváltak CC és CI módszerekre

próbálkozás, hogy ezeket a technikákat korrelációs módszerekre alkalmazzák Pople és munkatársainak a nevéhez fűződik [225], akik analitikus gradienseket és Hesse-mátrixokat implementálták a HF és a másodrendű Møller–Plesset (MP2) módszerre. Nem sokkal azután az analitikus gradiens technikákat kiterjesztették zárt- [226, 227] és nyílthéjú [228] CI hullámfüggvényekre valamint az MCSCF modellre [229–231]. Újabb áttörést jelentett a Dalgarno és Stewart korábbi munkáján [232] alapuló Handy és Schaefer-féle Z-vektor módszer [233], ami elkerüli a perturbációfüggő egyenletrendszerek megoldását.

A CI energiák első deriváltjainak elmélete jól ismert, és számos implementáció létezik különböző típusú CI hullámfüggvényekre [226–228, 231, 234, 235]. A CI sajátértékegyenletek megoldása után csupán a sűrűségmátrixok felépítése és a pályarelaxációs járulékok figyelembevétele szükséges [226, 234–236]. Ez utóbbiak számításához további egyenleteket kell megoldani, amelyeket a Z-vektor módszer segítségével mind HF, mind tetszőleges MCSCF pályákra levezettek [234, 235]. Az általános MCSCF gradiens implementáció lehetővé tette analitikus első derivált programok kifejlesztését az MRCI [235] és a közelítően extenzív MRCI [237] modellekre. Elviekben az analitikus MCSCF gradiens programokat FCI gradiensek számítására is fel lehet használni, ezek az implementációk azonban nem eléggé hatékonyak erre a hullámfüggvény típusra, mivel nem a legmodernebb FCI technikákon alapulnak [89–92]. Ezért korábban az FCI geometriákat és egyéb tulajdonságokat numerikus differenciálással [238] vagy polinomok illesztésével [239, 240] számították. Analitikus CI második deriváltak szintén elérhetőek a CISD [241] és bizonyos MCSCF [242, 243] hullámfüggvényekre, de a gyakorlati szempontból fontos MRCI modellekre korábban nem implementáltak Hesse-mátrixokat. Az FCI hullámfüggvényre kidolgozott lineáris válaszfüggvények segítségével pedig elvileg lehetséges bizonyos másodrendű tulajdonságok számítása FCI-vel [244–246], azonban az ilyen tulajdonságokat is inkább numerikus módszerekkel [238–240, 247, 248] vagy MCSCF programokkal számolták [249, 250].

Az első CC és MBPT gradiens implementációk nem voltak hatékonyak, és ezért nem lehetett őket nagyobb rendszerekre alkalmazni [251, 252]. Ez csak később vált lehetségessé, amikor a Z-vektor módszerhez hasonló technikákkal sikerült a hullámfüggvény paramétereinek deriváltjait kiküszöbölni a gradiens kifejezéséből [253]. Ezt követően számos magasabb rendű MBPT [254–257] valamint egy CCSD gradiens implementáció látott napvilágot [258]. Az utóbbit később kiterjesztették nyílthéjú rendszerekre [136, 259], különféle közelítő CCSDT módszerekre, mint a háromszoros gerjesztéseket perturbatív közelítéssel kezelő CCSD(T) (CC singles, doubles, and perturbative triples) [260–262] vagy a háromszoros gerjesztéseket iteratívan közelítő CCSDT-n (n = 1-3) modellek [263, 264], legvégül pedig a CCSDT módszerre is [265]. Második deriváltakat először az MP2 modellre implementáltak [266, 267]. Az analitikus

3.2. Első deriváltak

Hesse-mátrixok elméletét magasabb rendű MBPT módszerekre, illetve CC közelítésekre egészen a CCSDT-1 szintig már korán kidolgozták [268], de 1997-ig mindössze egy CCSD implementáció látott napvilágot [269]. Később viszont a CCSD(T) [270, 271], CCSDT-n [264] és a CCSDT [272] energiák második deriváltjainak számítására is programokat fejlesztettek ki.

A első Hesse-mátrix implementációkat elsősorban erőállandók számítására dolgozták ki [225, 241–243, 266–269]. Az utóbbi időben azonban a mágneses tulajdonságok, különösen az NMR eltolódások analitikus meghatározása lett a második deriváltak fejlesztésének hajtóereje, miután a jól ismert mérték (gauge-origin) problémát [273] kiküszöbölték mértékinvariáns atompályák (gauge-including atomic orbitals, GIAO) használatával [274–277]. Ezek segítségével számos hullámfüggvényre – MP2 [278, 279], magasabb rendű MBPT modellek [280], MCSCF [281], CCSD [282], CCSD(T) [283] és CCSDT [272] – implementáltak NMR eltolódásokat.

Az 1. fejezetben ismertetett automatizált technikákkal analitikus első [2], második [3] és harmadik [29] derivált programot fejlesztettünk ki tetszőleges CC és CI módszerekre. Implementációnk nemcsak tetszőlegesen magas gerjesztéseket kezelő SR CC és CI közelítésekre használható, hanem SRMRCC, MRCI és FCI deriváltak számítására is alkalmas. Ebben a fejezetben részletesen bemutatjuk az analitikus első és második deriváltak fejlesztését valamint néhány tesztszámítást a különböző molekuláris tulajdonságok viselkedésére a korreláció szintjének növelésével. Nem tárgyaljuk részletesen a harmadik deriváltak implementálását [29] és a kifejlesztett analitikus derivált módszerek további alkalmazásait [13, 15, 18, 23, 26–28, 30, 32, 33].

3.2. Első deriváltak

3.2.1. Elmélet

Minden kvantumkémiai módszer esetében rendkívül előnyös egy olyan energiafunkcionál létezése, amelynek a hullámfüggvény paraméterei szerinti variációi eltűnnek. Egy ilyen funkcionál nagymértékben megkönnyíti az energia analitikus deriváltjainak számítását hiszen az energia hullámfüggvény paraméterei szerinti parciális deriváltjai nullák és nincs szükségünk a hullámfüggvény paramétereinek valamely perturbáció szerinti deriváltjaira. Az 1.4. energiafunkcionál nem rendelkezik ezzel a tulajdonsággal. Azonban könnyen levezethetünk egy ilyen funkcionált, ha a CC egyenletek megoldását egy feltételes szélsőérték probléma megoldására vezetjük vissza [269, 284–286]. Ehhez az 1.4. CC energiához adjuk hozzá az 1.5. CC egyenleteket a $\lambda_{a_1a_2...a_k}^{i_1i_2...i_k}$ Lagrange-

3. fejezet: Analitikus energiaderiváltak CC és CI módszerekre

multiplikátorokkal megszorozva. Ekkor az

$$\tilde{E} = \langle 0|(1+\hat{\Lambda})e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}|0\rangle$$
(3.1)

funkcionált kapjuk, ahol a $\hat{\Lambda}$ operátor a \hat{T} klaszteroperátornak megfelelő adjungált gerjesztő operátorok és a multiplikátorok szorzatait tartalmazza:

$$\hat{\Lambda} = \sum_{k=1}^{n} \hat{\Lambda}_{k} \qquad \hat{\Lambda}_{k} = \sum_{\substack{a_{1} < a_{2} \cdots < a_{k} \\ i_{1} < i_{2} \cdots < i_{k}}} \lambda_{a_{1}a_{2}\dots a_{k}}^{i_{1}i_{2}\dots i_{k}} i_{1}^{+}a_{1}^{-}i_{2}^{+}a_{2}^{-}\dots i_{k}^{+}a_{k}^{-}.$$
(3.2)

Ha megköveteljük, hogy az \tilde{E} funkcionál stacionárius legyen a $\lambda_{a_1a_2...a_k}^{i_1i_2...i_k}$ amplitúdók szerint, visszakapjuk a CC egyenleteket. Ha azt is kikötjük, hogy a funkcionál klaszteramplitúdók szerinti parciális deriváltjai eltűnjenek, a

$$\langle 0|(1+\hat{\Lambda})(\mathrm{e}^{-\hat{T}}\hat{H}\mathrm{e}^{\hat{T}}-E)|\Psi^{a_1a_2...a_k}_{i_1i_2...i_k}\rangle = 0 \qquad (k=1,\ldots,n)$$
(3.3)

egyenleteket kapjuk, amelyek a lambda-egyenletek néven ismertek [253]. A továbbiakban egy adott k gerjesztési szinthez tartozó egyenleteket $\hat{\Lambda}_k$ -egyenleteknek fogjuk hívni. Fontos megjegyezni, hogy az \tilde{E} funkcionál alakja független attól, hogy milyen gerjesztőoperátorokat alkalmazunk a klaszteroperátorban. A fenti kifejezésekben n tetszőleges egész szám lehet, de a fentiekkel analóg módon az SRMRCC módszerekre is könnyen megszerkeszthető az \tilde{E} funkcionál. A lényeges dolog, hogy a $\hat{\Lambda}$ operátor mindig a klaszteroperátornak megfelelő adjungált gerjesztéseket tartalmazza.

A lambda-egyenletek megoldása után az energia valamelyx perturbáció szerinti deriváltja az igen egyszerű

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} = \langle 0|(1+\hat{\Lambda}) \,\mathrm{e}^{-\hat{T}} \,\frac{\mathrm{d}\hat{H}}{\mathrm{d}x} \,\mathrm{e}^{\hat{T}}|0\rangle \tag{3.4}$$

formába írható. A fenti egyenletekben feltételeztük, hogy az operátorok és a függvények másodkvantált alakban vannak. Vegyük észre, hogy ekkor a Hamilton-operátor deriváltja hordozza az összes információt a molekulapályák perturbáció hatására történő relaxációjáról. A 3.4. egyenlet nem a függ klaszter- és a λ -amplitúdók deriváltjaitól, így a CC egyenletek mellett elegendő csak egyetlen másik egyenletrendszert, a lambda-egyenleteket megoldanunk, és nincs szükség minden perturbációra külön egyenletrendszerek megoldására, ahogy azt az 1.4. energiakifejezés közvetlen deriválásával kapnánk. Az MO együtthatók deriváltjai szintén kiküszöbölhetők az elméletből a Z-vektor módszer segítségével, és ezért a pályarelaxáció figyelembevételéhez is csak egy perturbációfüggetlen egyenletrendszert kell megoldani [136, 235].

3.2. Első deriváltak

A CC gradiensek számítása tovább egyszerűsíthető a

$$D_{pq} = \langle 0 | (1 + \hat{\Lambda}) e^{-\hat{T}} \{ p^+ q^- \} e^{\hat{T}} | 0 \rangle$$
(3.5)

redukált egyrészecske és a

$$\Gamma_{pqrs} = \langle 0|(1+\hat{\Lambda})e^{-\hat{T}}\{p^{+}q^{+}r^{-}s^{-}\}e^{\hat{T}}|0\rangle$$
(3.6)

kétrészecske sűrűségmátrixok bevezetésével [236], ahol a kapcsos zárójel a $|0\rangle$ determinánshoz viszonyított normálsorrendre utal. Ekkor a 3.4. gradiens kifejezés átírható a

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} = \sum_{pq} D_{pq} \frac{\mathrm{d}f_{pq}}{\mathrm{d}x} + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \Gamma_{pqrs} \frac{\mathrm{d}\langle pq || rs \rangle}{\mathrm{d}x}$$
(3.7)

alakba. A sűrűségmátrixokat a konvergált klaszter- és λ -amplitúdókból számítjuk ki. A következő lépésben a sűrűségmátrixokat az atompályák (AO) bázisába transzformáljuk, és hozzáadjuk a pályarelaxációból származó járulékot. Végül az így kapott effektív sűrűségmátrixokat minden egyes perturbációra összeszorozzuk a Fock-mátrixok, illetve kételektron integrálok adott perturbáció szerinti deriváltjával. A sűrűségmátrixon alapuló formalizmus előnye, hogy ezek a lépések minden CC közelítésre ugyanazok. Az adott CC modelltől csak a CC amplitúdó és lambda-egyenletek megoldása és a sűrűségmátrixok számítása függ, ezért feladatunk ezeknek a művelteknek az implementálása.

Megjegyezzük, hogy a CI analitikus első deriváltak elmélete sokkal egyszerűbb, mivel a CI energiafunkcionál, azaz a Rayleigh-hányados CI együtthatók szerinti variációja már eleve eltűnik, így nem kell újabb egyenleteket bevezetnünk, elég csak a sűrűségmátrixokat kiszámítanunk, és a gradienseket a CC módszerekhez hasonló módon kapjuk. Írjuk a CI hullámfüggvényt a

$$|\Psi\rangle = \hat{C}|0\rangle \tag{3.8}$$

alakba, és a \hat{C} operátort bontsuk fel a gerjesztési szintek szerint:

$$\hat{C} = \sum_{k=0}^{n} \hat{C}_k \tag{3.9}$$

$$\hat{C}_{k} = \sum_{\substack{a_{1} < a_{2} \cdots < a_{k} \\ i_{1} < i_{2} \cdots < i_{k}}} c_{i_{1}i_{2}\dots i_{k}}^{a_{1}a_{2}\dots a_{k}} a_{1}^{+}i_{1}^{-}a_{2}^{+}i_{2}^{-}\dots a_{k}^{+}i_{k}^{-}.$$
(3.10)

A $c^{a_1a_2\ldots a_k}_{i_1i_2\ldots i_k}$ ismeretlen CI együtthatókat a

$$\langle \Psi_{i_1 i_2 \dots i_k}^{a_1 a_2 \dots a_k} | \hat{H} \hat{C} | 0 \rangle = E \ \langle \Psi_{i_1 i_2 \dots i_k}^{a_1 a_2 \dots a_k} | \hat{C} | 0 \rangle \quad (k = 1, \dots, n)$$
(3.11)

sajátérték-egyenletek megoldásával kapjuk. A fenti jelölésekkel pl. az egyrészecske CI sűrűségmátrixot a

$$D_{pq} = \langle 0|\hat{C}^{\dagger}\{p^+q^-\}\hat{C}|0\rangle \tag{3.12}$$

egyenlőség definiálja.

3. fejezet: Analitikus energiaderiváltak CC és CI módszerekre

3.2.2. Implementáció

Az általános CC és CI első deriváltak implementálását is az 1. fejezetben ismertetett automatizált technikákkal végeztük. A CC gradiens elméletben fontos új elem a $\hat{\Lambda}$ operátorok megjelenése, amely mind az egyenletek levezetésénél, mind a kontrakciók kiszámításánál az automatizált algoritmusok lényeges módosítását igényli.

A $\Lambda_1, \Lambda_2, \ldots$ operátorokat diagrammatikusan a



szimbólumokkal reprezentáljuk, és a csúcsokat csúcsoknak fogjuk nevezni. Ezek jelenléte miatt a lambda-egyenletek és sűrűségmátrixok diagramjai gyökeresen eltérnek a CC egyenletekben megszokott diagramoktól. Az előbbiek mindig "le vannak zárva" felülről egy csúccsal. Erre példa az alábbi diagram a CCSD Â₁-egyenletekből.



A lambda-egyenletek diagramjait könnyen előállíthatjuk a CC amplitúdó egyenletek diagramjaiból [265]. Ehhez a CC egyenletek diagramjait le kell zárnunk egy $\hat{\Lambda}$ csúccsal, amelynek pontosan annyi vonala van, mint ahány rögzített vonala az eredeti diagramnak. Ezután el kell távolítanunk egyenként a \hat{T} csúcsokat. Egy diagram, amelyet egy \hat{T}_i csúcs eltávolításával kaptunk a $\hat{\Lambda}_i$ egyenletekhez fog járulékot adni. Példaként tekintsük a fenti diagramot, amelyet úgy kapunk, hogy a 12. oldalon szereplő diagramból, miután lezártuk azt egy $\hat{\Lambda}_2$ csúccsal, eltávolítjuk a \hat{T}_1 csúcsot. Az új diagram a $\hat{\Lambda}_1$ egyenletekhez ad járulékot. Ha a lezárt diagramból a \hat{T}_2 csúcsot távolítjuk el, a $\hat{\Lambda}_2$ egyenletek egy diagramját kapjuk.

A CC egyenletek diagramjainak 1.4. alfejezetben ismertetett numerikus reprezentációja egyszerűen kiterjeszthető az új típusú diagramokra. Annak a \hat{T} csúcsnak a számhármasát, amelyet eltávolítjuk az eredeti diagramból kicseréljük a diagramot lezáró $\hat{\Lambda}_k$ csúcsot reprezentáló számhármassal. Az utóbbi definíciója hasonló a \hat{T} csúcsokhoz tartozó számhármasokéhoz. Az első szám -k, ahol a k előjelét azért változtattuk meg, hogy a lambda és az amplitúdó egyenletek diagramjait megkülönböztessük. A második és a harmadik szám ismét a $\hat{\Lambda}$ csúcsot és kölcsönhatási csúcsot összekötő belső vonalak, illetve belső

3.2. Első deriváltak

részecske vonalak száma. A megmaradó \hat{T} csúcsokhoz tartozó számhármasok nem változnak. Példaként ismét tekintsük a fenti diagramot, melynek a következő 13-tagú számsorozat felel meg.

$$-2\ 1\ 0\ 2\ 1\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 0\ 8 \tag{3.13}$$

A diagramok generálása után a következő lépés a faktorizáció. A CC egyenletek esetében – mint azt az 1.5. részben láttuk – könnyű dolgunk volt, mert a \hat{T} csúcsokat csak a kölcsönhatási csúccsal kontrahálhattuk. A lambda-egyenleteknél azonban a helyzet valamivel bonyolultabb, hiszen egy vagy több \hat{T} -t kontrahálhatunk a $\hat{\Lambda}$ csúccsal is, mielőtt az integrállistával való kontrakciót elvégeznénk. A gyakorlatban számos diagramnak ez a legkedvezőbb faktorizációja. Algoritmusunk ismét az összes lehetséges faktorizációs lehetőséget megvizsgálja és az optimálisat választja ki.

Amint az 1.5. alfejezetben láttuk, a számítás költségei tovább csökkenthetők, ha az azonos típusú intermediereket összeadjuk, mielőtt kontrahálnánk őket a klaszteramplitúdókkal. Az ilyen lehetőségek felismerése a CC egyenletek diagramjaihoz hasonlóan történik. Először a diagramot reprezentáló számsorozatot átrendezzük az optimális faktorizációnak megfelelően. Fontos különbség a CC egyenletekhez képest, hogy a kölcsönhatási csúcs sorszámát is mozgatni kell, amennyiben az integrállistát nem rögtön az első lépésben kontraháljuk a vagy egy \hat{T} csúccsal, hanem egy későbbi lépésben történik a kontrakció egy és \hat{T} csúcsokból álló intermedierrel. A diagramok számsorozatain belüli átrendezés után magukat a diagramokat is sorba rakjuk és a számolás a 18. oldalon felvázolt sémához hasonló algoritmussal történik.

A sűrűségmátrixok diagramjai is a CC amplitúdó egyenletek diagramjaiból származtathatók. Ehhez az eredeti diagramot ismét le kell zárni egy $\hat{\Lambda}_k$ csúccsal, és a kölcsönhatási csúcsot el kell távolítani. Az ilyen diagramok numerikus reprezentációja és faktorizációja egyszerűbb, mint a lambda-egyenletek esetében, mert a \hat{T} csúcsokat kizárólag a $\hat{\Lambda}_k$ csúccsal kontrahálhatjuk. Algoritmusunkban az integrállista sorszámát (μ_5) kicseréljük -k-ra, ahol az előjelváltás ismét az eredeti diagramoktól való megkülönböztethetőséget szolgálja. A sűrűségmátrixok diagramjaihoz tartozó számsorozatokat előállításuk után szintén az imént bemutatott algoritmusokkal kezeljük.

A következő diszkusszió megkönnyítése érdekében egyszerűsített jelöléseket vezetünk be. Az intermediereket aszerint fogjuk csoportosítani és jelölni, hogy tartalmaznak-e $\hat{\Lambda}_k$, kölcsönhatási vagy \hat{T} csúcsot, amelyek jelenlétét az intermedierekben rendre Λ -val, I-vel és T-vel jelezzük. Például az IT szimbólum egy olyan intermediert jelöl, amely egy kölcsönhatási csúcsból (integrállistából) és tetszőleges számú \hat{T} csúcsból áll, míg egy Λ T intermedier egy $\hat{\Lambda}$ csúcs és valamennyi \hat{T} csúcs kontrakciójával jön létre. A CC egyenletek interme-

3. fejezet: Analitikus energiaderiváltak CC és CI módszerekre

dierjei kizárólag az IT kategóriába sorolhatók, míg a többi típusba tartozó intermedierek a lambda-egyenletek megoldásánál lépnek fel először.

Az λ -amplitúdókat és a lambda-egyenletek intermedierjeit is az 1.6. alfejezetben felvázolt módon, stringek segítségével kezeljük. Így a λ -amplitúdókat $\lambda_{\tau}^{\mathcal{A}}$ formában, kétindexes tömbökben tároljuk, és az intermedierek továbbra is $W_{\mathcal{KI}}^{\mathcal{CA}}$ alakba írható négyindexes mennyiségek, ahol a felső és alsó indexek mindig virtuális, illetve betöltött pályák stringjeire utalnak. Azonban az utóbbi esetben az indexek pontos jelentése más és más a különböző típusú intermedierek esetén. A bal oldali indexek $(\mathcal{C}, \mathcal{K})$ a kölcsönhatási csúcs alsó (csúcs alatti) vonalait jelentik, ha az intermedier már tartalmaz ilyen csúcsot (IT és AIT intermedierek), különben pedig a \hat{T} csúcsok nem kontrahált vonalaihoz tartoznak (AT intermedierek). A jobb oldali indexek (\mathcal{A}, \mathcal{I}) a kölcsönhatási csúcs felső (csúcs feletti) vonalait, illetve a T csúcs nem kontrahált vonalait jelentik IT intermedierek esetében, míg AIT és AT intermediereknél a $\hat{\Lambda}$ csúcs nem kontrahált vonalait. Vegyük észre, hogy miután egy IT intermediert kontrahálunk a λ -amplitúdókkal, a kölcsönhatási csúcs összes felső vonala eltűnik, ezért továbbra sincs szükségünk több, mint négy indexes tömbökre. Az új típusú intermedierek tárolására szintén a 22. oldalon, az IT intermedierekre bemutatott konvenciót alkalmazzuk.

A Â csúcsok és az új típusú intermedierek megjelenése az 1.6. részben ismertetett kontrakciós algoritmus továbbfejlesztését teszi szükségessé. Ez az algoritmus kihasználta, hogy a CC egyenletek diagramjainál a \hat{T} csúcsok közötti kontrakció kizárt. A csúcsok jelenléte azonban új típusú kontrakciók megjelenését vonja maga után. Egy csúcsot kontrahálhatunk egy IT intermedierrel (Λ +IT-típusú kontrakció); más diagramok esetében viszont a legkedvezőbb faktorizáció azt kívánja meg, hogy a csúcsot először egy vagy több \hat{T} csúccsal kontraháljuk (T+ Λ T-típusú kontrakcióját csak ezek után végezzük el (I+ Λ T-típusú kontrakció); néhány esetben pedig előfordulhat, hogy egy Λ IT intermediert kell kontrahálnunk egy \hat{T} csúccsal (T+ Λ IT-típusú kontrakció). A továbbiakban részletesen tárgyaljuk, hogy algoritmusaink milyen módosításokat igényelnek az új típusú kontrakciók elvégzéséhez.

 $\Lambda+\mathrm{IT}$ -típusú kontrakció. Ez a legegyszerűbb típus az új típusú kontrakciók között, mivel az IT intermedier összes kölcsönhatási, illetve \hat{T} csúcsok feletti vonalát kontraháljuk a $\hat{\Lambda}$ csúccsal. A kölcsönhatási csúcs alsó vonalai érintetlenek maradnak, és csak a λ amplitúdó stringjeiben kell feloldani a "<" megszorítást. Stringek segítségével a kontrakció a

$$V_{\mathcal{K}\mathcal{I}_n}^{\mathcal{C}\mathcal{A}_n} = \sum_{\mathcal{A}_o\mathcal{I}_o} sgn_{\mathcal{A}_o\mathcal{A}_n} \ sgn_{\mathcal{I}_o\mathcal{I}_n} \ W_{\mathcal{K}\mathcal{I}_o}^{\mathcal{C}\mathcal{A}_o} \ \lambda_{\mathcal{I}_o\cdot\mathcal{I}_n}^{\mathcal{A}_o\cdot\mathcal{A}_n}$$
(3.14)

alakba írható, ahol V és W az új, illetve a régi intermedierek. A gyakorlatban

3.2. Első deriváltak

ezt a kontrakciót a 22. oldalon felvázolt algoritmus egyszerűsített változatával végezhetjük el:

Ciklus
$$\mathcal{A}_n$$
-re
Ciklus \mathcal{I}_n -re
Nullázunk egy F tömböt
Ciklus \mathcal{I}_o -ra $(\mathcal{I}_o \cdot \mathcal{I}_n \neq 0)$
 $\mathcal{L} = \mathcal{I}_o \cdot \mathcal{I}_n$
Ciklus \mathcal{A}_o -ra $(\mathcal{A}_o \cdot \mathcal{A}_n \neq 0)$
 $\mathcal{D} = \mathcal{A}_o \cdot \mathcal{A}_n$
 $F(\mathcal{A}_o \mathcal{I}_o) = sgn_{\mathcal{A}_o \mathcal{A}_n} sgn_{\mathcal{I}_o \mathcal{I}_n} \tilde{\lambda}(\mathcal{DL})$
 \mathcal{A}_o -ra futó ciklus vége
 \mathcal{I}_o -ra futó ciklus vége
 $\tilde{\mathcal{V}}(\mathcal{CK}\mathcal{A}_n \mathcal{I}_n) = \sum_{\mathcal{A}_o \mathcal{I}_o} \tilde{\mathcal{W}}(\mathcal{CK}\mathcal{A}_o \mathcal{I}_o) F(\mathcal{A}_o \mathcal{I}_o)$
vektorizált mátrix-vektor szorzás

 \mathcal{I}_n -re futó ciklus vége \mathcal{A}_n -re futó ciklus vége

A 3.14. egyenlet azt sugallja, hogy ezt a kontrakciót egyszerűbb lenne egy mátrix-mátrix szorzás formájában elvégezni. Vegyük azonban észre, hogy a felvázolt algoritmus elkerüli a teljes $\lambda_{\mathcal{I}_o\mathcal{I}_n}^{\mathcal{A}_o\mathcal{A}_n}$ tömb tárolását, amely – ahogy azt az 1.6. alfejezet elején szemléltettük – akár nagyságrendekkel nagyobb lehet, mint az eredeti, $\lambda_{\mathcal{I}}^{\mathcal{A}}$ formában tárolt mátrix. Emellett a megszorítás nélküli λ amplitúdók ritkaságát hatékonyan ki lehet használni a mátrix-vektor szorzásban.

 $\mathrm{I}{+}\Lambda\mathrm{T}{-}tipusú$ kontrakció. A kontrakciót a következő általános alakba írhatjuk:

$$V_{\mathcal{KI}_n}^{\mathcal{CA}_n} = \sum_{\mathcal{A}_o \mathcal{I}_o BJ} sgn_{\mathcal{A}_o \mathcal{A}_n} sgn_{\mathcal{I}_o \mathcal{I}_n} sgn_{\mathcal{CB}} sgn_{\mathcal{KJ}} I_{\mathcal{K} \cdot \mathcal{JI}_o}^{\mathcal{C} \cdot \mathcal{BA}_o} W_{\mathcal{JI}_o \cdot \mathcal{I}_n}^{\mathcal{BA}_o \cdot \mathcal{A}_n}, \quad (3.15)$$

ahol I az integrállistát jelenti. Ebben a műveletben a kölcsönhatási csúcs összes felső vonalát (\mathcal{A}_o és \mathcal{I}_o stringek) kontraháljuk a régi intermedier $\hat{\Lambda}$ csúcsból származó néhány vonalával; a régi intermedier összes olyan vonalát pedig, amely \hat{T} csúcsból származik (\mathcal{B} és \mathcal{J} stringek) a kölcsönhatási csúcs valamely alsó vonalával kontraháljuk. A kontrakció számítása előtt az integrállistát átrendezzük az 1.24. egyenletnek megfelelő módon. A kontrakció algoritmusa hasonló az előzőhöz. A ciklusok szerkezete megegyezik, de az F vektort az

$$F(\mathcal{BJA}_o\mathcal{I}_o) = sgn_{\mathcal{A}_o\mathcal{A}_n} \ sgn_{\mathcal{I}_o\mathcal{I}_n} \ \widetilde{W}(\mathcal{BJDL}) \qquad (\text{minden } \mathcal{BJ}\text{-re}) \quad (3.16)$$

3. fejezet: Analitikus energiaderiváltak CC és CI módszerekre

egyenlőség definiálja, és a fenti mátrix-vektor szorzás helyett egy másikat, a

$$\tilde{V}(\mathcal{CKA}_{n}\mathcal{I}_{n}) = \sum_{\mathcal{A}_{o}\mathcal{I}_{o}\mathcal{BJ}} \tilde{I}'(\mathcal{CKBJA}_{o}\mathcal{I}_{o}) F(\mathcal{BJA}_{o}\mathcal{I}_{o})$$
(3.17)

műveletet kell elvégeznünk.

 $T+\Lambda T$ -*típusú kontrakció*. Ez a típus speciális esetként magába foglalja a $T+\Lambda$ -típusú kontrakciót. Ez a meglehetősen bonyolult művelet általánosan a

$$V_{\mathcal{K}\mathcal{I}_{n}}^{\mathcal{C}\mathcal{A}_{n}} = \tag{3.18}$$

$$\sum_{\substack{\mathcal{A}\mathcal{B}\\\mathcal{C}=\mathcal{B}\cdot\mathcal{A}}} sgn_{\mathcal{B}\mathcal{A}} \sum_{\substack{\mathcal{I}\mathcal{J}\\\mathcal{K}=\mathcal{J}\cdot\mathcal{I}}} sgn_{\mathcal{J}\mathcal{I}} \sum_{\mathcal{A}_{t}\mathcal{I}_{t}} sgn_{\mathcal{A}_{n}\mathcal{A}_{t}} sgn_{\mathcal{I}_{n}\mathcal{I}_{t}} sgn_{\mathcal{B}\mathcal{A}_{t}} sgn_{\mathcal{J}\mathcal{I}_{t}} W_{\mathcal{I}\mathcal{I}_{n}\cdot\mathcal{I}_{t}}^{\mathcal{A}\mathcal{A}_{n}\cdot\mathcal{A}_{t}} t_{\mathcal{J}\cdot\mathcal{I}_{t}}^{\mathcal{B}\cdot\mathcal{A}_{t}}$$

formába írható, a megfelelő algoritmus pedig az alábbi lépésekből áll:

Ciklus \mathcal{A}_t -re Ciklus \mathcal{I}_t -re Nullázzuk az F és G tömbök elemeit Ciklus \mathcal{J} -re $(\mathcal{J} \cdot \mathcal{I}_t \neq 0)$ $\mathcal{L} = \mathcal{J} \cdot \mathcal{I}_t$ Ciklus \mathcal{B} -re $(\mathcal{B} \cdot \mathcal{A}_t \neq 0)$ $\mathcal{D} = \mathcal{B} \cdot \mathcal{A}_t$ $F(\mathcal{BJ}) = sgn_{\mathcal{BA}_t} sgn_{\mathcal{JI}_t} \tilde{t}(\mathcal{DL})$ \mathcal{B} -re futó ciklus vége \mathcal{J} -re futó ciklus vége Ciklus \mathcal{I}_n -re $(\mathcal{I}_n \cdot \mathcal{I}_t \neq 0)$ $\mathcal{L} = \mathcal{I}_n \cdot \mathcal{I}_t$ Ciklus \mathcal{A}_n -re $(\mathcal{A}_n \cdot \mathcal{A}_t \neq 0)$ $\mathcal{D} = \mathcal{A}_n \cdot \mathcal{A}_t$ $G(\mathcal{AIA}_n\mathcal{I}_n) = sgn_{\mathcal{A}_n\mathcal{A}_t} \ sgn_{\mathcal{I}_n\mathcal{I}_t} \ \tilde{W}(\mathcal{AIDL})$ minden \mathcal{AI} -re \mathcal{A}_n -re futó ciklus vége \mathcal{I}_n -re futó ciklus vége $\tilde{V}'(\mathcal{BJAIA}_n\mathcal{I}_n) = \tilde{V}'(\mathcal{BJAIA}_n\mathcal{I}_n) + F(\mathcal{BJ}) \ G(\mathcal{AIA}_n\mathcal{I}_n)$ minden $\mathcal{BJAIA}_n\mathcal{I}_n$ -re, vektorizált diadikus szorzás

 \mathcal{I}_t -re futó ciklus vége \mathcal{A}_t -re futó ciklus vége

A kontrakció elvégzése után a \tilde{V}' tömböt a

$$V(\mathcal{B} \cdot \mathcal{A}\mathcal{J} \cdot \mathcal{I}\mathcal{A}_n\mathcal{I}_n) = sgn_{\mathcal{B}\mathcal{A}} \ sgn_{\mathcal{J}\mathcal{I}} \ V'(\mathcal{B}\mathcal{J}\mathcal{A}\mathcal{I}\mathcal{A}_n\mathcal{I}_n)$$
(3.19)

leképzésnek megfelelően antiszimmetrizáljuk. Vegyük észre, hogy a $\tilde V'$ tömb kezelése ezúttal sem igényli a megszorítás feloldását kettőnél nagyobb elem-

3.2. Első deriváltak

számú stringekben. Azt is érdemes megjegyezni, hogy ezt az algoritmust is felírhattuk volna mátrix-vektor szorzások segítségével az előzőekhez hasonlóan. A felvázolt algoritmus előnye, hogy a stringek megszorításainak feloldását csak egyszer kell elvégeznünk egy adott klaszteramplitúdóra vagy egy intermedier valamely elemére, és ezáltal a memóriacímzési műveletek számát minimalizáljuk.

 $T+\Lambda IT$ -*típusú kontrakció*. Ez a típus speciális esetként magába foglalja a $T+\Lambda I$ -típusú kontrakciót. Ez egy ritkán, főleg az aktív terekre épülő CC módszerek esetében előforduló típus. Általános formáját a következő egyenlet adja meg.

$$V_{\mathcal{KI}_{n}}^{\mathcal{CA}_{n}} =$$

$$\sum_{\mathcal{BJA}_{t}\mathcal{I}_{t}} sgn_{\mathcal{CB}} sgn_{\mathcal{KJ}} sgn_{\mathcal{A}_{n}\mathcal{A}_{t}} sgn_{\mathcal{I}_{n}\mathcal{I}_{t}} sgn_{\mathcal{BA}_{t}} sgn_{\mathcal{JI}_{t}} W_{\mathcal{K}\cdot\mathcal{JI}_{n}\cdot\mathcal{I}_{t}}^{\mathcal{C}\cdot\mathcal{BA}_{n}\cdot\mathcal{A}_{t}} t_{\mathcal{J}\cdot\mathcal{I}_{t}}^{\mathcal{B}\cdot\mathcal{A}_{t}}.$$
(3.20)

A kontrakció algoritmusa nagyon hasonló a CC egyenletek megoldására kifejlesztett, 22. oldalon bemutatott sémához. Az egyetlen különbség, hogy a belső ciklusokban az $\mathcal{A}_o(\mathcal{I}_o)$ stringeket fel kell cserélni az $\mathcal{A}_n(\mathcal{I}_n)$ stringekkel. A kontrakció elvégzése előtt a W régi intermediert az 1.24. egyenlet szerint transzponáljuk.

A labmda-egyenletek megoldása után a következő lépés a sűrűségmátrixok felépítése. Ez a művelet T+ Λ T-típusú kontrakciókkal valósul meg és nem igényli újabb algoritmusok kidolgozását. A sűrűségmátrixok számítása általában alacsonyabb skálázódású, mint a CC és a lambda-egyenletek megoldása, mert számos intermediert – köztük a legdrágábbakat – már a lambda-egyenletek megoldásánál felépítünk és itt újra használhatjuk őket.

A CC gradiens program nehézségek nélkül kiterjeszthető CI első deriváltakra. Ebben az esetben a CI együtthatók töltik be a λ amplitúdók szerepét, és újabb egyenletek megoldására nincs szükség, mindössze a sűrűségmátrixokat kell kiszámítani. A sűrűségmátrixok diagramjait – a CC módszerhez hasonlóan – a CI egyenletek diagramjaiból állítjuk elő, úgy, hogy lezárjuk őket és eltávolítjuk a kölcsönhatási csúcsot. A sűrűségmátrixokat a T+AT-típusú kontrakciókra kidolgozott algoritmussal számítjuk.

Az egyszerűség kedvéért eddig az SR CC és CI gradiensek implementálását tárgyaltuk, azonban a kidolgozott algoritmusok az SRMRCC és MRCI közelítések első deriváltjainak számolására is adaptálhatók. Az SRMRCC gradiensek számításához is a 3.3. lambda-egyenleteket kell megoldani, de ebben az esetben a ket állapotban lévő gerjesztett determinánsok az SRMRCC módszerben alkalmazott gerjesztéseknek (1.27. egyenlet) felelnek meg. A lambda-egyenletek és a sűrűségmátrixok megszorított diagramjait a fentiekhez hasonló módon generáljuk. A CC amplitúdó egyenletek megszorított diagramjait lezárjuk egy $\hat{\Lambda}$ csúccsal, amelynek a megfelelő számú aktív/inaktív vonala van, és eltávolítjuk

3. fejezet: Analitikus energiaderiváltak CC és CI módszerekre

a \hat{T} csúcsokat, illetve a kölcsönhatási csúcsot. Az új diagramokat szintén 21tagú számsorozatokkal reprezentáljuk. A lambda-egyenletek diagramjainál az eltávolított \hat{T} csúcshoz tartozó öt számot lecseréljük másik öt számmal, amelyek a $\hat{\Lambda}$ csúcsot jellemzik. Az első három szám jelentése ugyanaz, mint az SR CC diagramoknál. A másik két szám a $\hat{\Lambda}$ és a kölcsönhatási csúcsok inaktív részecske és lyuk vonalainak számát adja meg. A sűrűségmátrixok megszorított diagramjait reprezentáló számsorozatokat a megfelelő lezárt megszorított diagramok számsorozataiból állítjuk elő. Ha a diagramot egy $\hat{\Lambda}_k$ csúccsal zártuk le, a kölcsönhatási csúcs sorszámát -k-val cseréljük le. A megszorított diagramok faktorizálása és az intermedierek definiálása ugyanúgy történik, mint az SR CC gradiensek számításánál. A kontrakciók végrehajtása MR hullámfüggvények esetében is a felvázolt algoritmusokkal történik mindenféle módosítás nélkül.

A transzformált MO integrálok és a pályarelaxáció járulékának számításához a korábban kifejlesztett programokat használjuk [136, 235, 259]. Ebből a célból interfészt fejlesztettünk ki programunk valamint az ACES II [287] (jelenleg CFOUR [288]) és a COLUMBUS [289] csomagok között HF, illetve tetszőleges MCSCF pályák kezelésére. Mindkét esetben programunk transzformált MO integrálokat kap, megoldja a CC és a lambda-egyenleteket (CI egyenleteket), majd felépíti a sűrűségmátrixokat, és végül visszaadja az utóbbiakat az említett programrendszereknek, amelyek felépítik az effektív AO sűrűségmátrixokat és kontrahálják őket a megfelelő integrállistákkal. Így gyakorlatilag a fenti csomagokban implementált összes elsőrendű tulajdonság, pl. geometriák, dipólus- és magasabb momentumok, relativisztikus korrekciók, elektromos tér gradiensek számolása lehetséges tetszőleges CC és CI hullámfüggvényekkel.

3.2.3. Alkalmazások

A kifejlesztett CC és CI gradiens programok első alkalmazásaként a geometriai paraméterek és más elsőrendű tulajdonságok konvergenciáját vizsgáltuk a korreláció szintjével. Több kisebb rendszer egyensúlyi geometriáját és dipólusmomentumát határoztuk meg. Tesztszámításaink tanulságait a H₂O (¹A₁) és NH₂ (²B₁) molekulák példáján mutatjuk be. A vizsgált rendszereket korábban is gyakran alkalmazták különböző tesztszámításokban [97, 98, 104, 215, 290– 294], azonban az energián kívül – gradiensek hiányában – geometriákat vagy más elsőrendű tulajdonságokat nem tanulmányoztak a CCSDT szint felett. Mi számításokat végeztünk az összes SR CC és CI módszerrel egészen az FCIig. Az összehasonlítás kedvéért a népszerű CCSD(T) közelítés eredményeit is megadjuk. Minden számításban a cc-pVDZ [214] bázist használtuk, és az összes elektront korreláltattuk, hogy a törzselektronok befagyasztásából származó bizonytalanságot elkerüljük. Az NH₂ gyökre az MO-kat ROHF (restric-

3.2. Első deriváltak

ted open-shell Hartree–Fock) számolásból vettük. Eredményeinket a 3.1. és 3.2. táblázatok foglalják össze, ahol az egyensúlyi energiákat is megadtuk.

3.1. táblázat. Egyensúlyi kötéstávolságok (R_e) , kötésszögek [$\langle (\text{HOH})$], energiák (E_e) és dipólusmomentumok (μ_e) a vízmolekulára cc-pVDZ bázisban. A távolságok Å-ben, a szögek fokban, az energiák és a dipólusmomentumok atomi egységben vannak feltüntetve.

| Módszer | R_e | $\langle (HOH)$ | E_e | μ_e |
|--------------------------|---------|-----------------|------------|---------|
| CCSD | 0.96435 | 102.210 | -76.240287 | 0.78008 |
| $\operatorname{CCSD}(T)$ | 0.96575 | 101.941 | -76.243405 | 0.77594 |
| CCSDT | 0.96583 | 101.937 | -76.243567 | 0.77561 |
| \mathbf{CCSDTQ} | 0.96614 | 101.912 | -76.244035 | 0.77552 |
| CCSDTQP | 0.96616 | 101.910 | -76.244052 | 0.77549 |
| $\mathrm{CC}(6)$ | 0.96616 | 101.910 | -76.244054 | 0.77549 |
| $\mathrm{CC}(7)$ | 0.96616 | 101.910 | -76.244054 | 0.77549 |
| CC(8) | 0.96616 | 101.910 | -76.244054 | 0.77549 |
| $\mathrm{CC}(9)$ | 0.96616 | 101.910 | -76.244054 | 0.77549 |
| CISD | 0.96131 | 102.480 | -76.232097 | 0.78323 |
| CISDT | 0.96251 | 102.244 | -76.235092 | 0.77941 |
| CISDTQ | 0.96593 | 101.935 | -76.243729 | 0.77584 |
| CISDTQP | 0.96606 | 101.916 | -76.243918 | 0.77554 |
| CI(6) | 0.96616 | 101.910 | -76.244051 | 0.77549 |
| $\operatorname{CI}(7)$ | 0.96616 | 101.910 | -76.244054 | 0.77549 |
| CI(8) | 0.96616 | 101.910 | -76.244054 | 0.77549 |
| CI(9) | 0.96616 | 101.910 | -76.244054 | 0.77549 |
| FCI | 0.96616 | 101.910 | -76.244054 | 0.77549 |

Mindegyik vizsgált tulajdonság monoton konvergál az FCI érték fele. Altalános szabályként megállapíthatjuk, hogy a magasabb gerjesztések növelik a kötéstávolságokat és csökkentik a kötésszögeket és a dipólusmomentumokat. Ezek a megállapítások összhangban vannak a korábbi tanulmányokkal [265, 294]. Érdekes megfigyelni, hogy a CC(n) energia és a tulajdonságok hibája durván egy nagyságrenddel csökken, ha *n*-et eggyel növeljük. A kötéshosszak abszolút hibája rendre a 0.001-0.003, 0.0002-0.0004 és 0.00001-0.00002 Å tartományba esik a CCSD, CCSDT és CCSDTQ szinteken. Ezek az intervallumok dipólusmomentumokra rendre a 0.004-0.007, 0.0001-0.0002, 0.0-0.00003 a.u., míg energiákra a 2-4, 0.2-0.5, 0.01-0.02 mE_h határok között mozognak. A CCSDTQ értékek minden esetben nagyon jók, és a CCSDTQP [=CC(5)] szinten gyakorlatilag mindegyik tulajdonság konvergál.

A CCSD(T) módszerrel számított geometriai paraméterek és energiák kicsit

3. fejezet: Analitikus energiaderiváltak CC és CI módszerekre

3.2. táblázat. Egyensúlyi kötéstávolságok (R_e) , kötésszögek [$\langle (\text{HNH})$], energiák (E_e) és dipólusmomentumok (μ_e) az NH₂ gyökre cc-pVDZ bázisban. A távolságok Å-ben, a szögek fokban, az energiák és a dipólusmomentumok atomi egységben vannak feltüntetve.

| Módszer | R_e | $\langle (HNH)$ | E_e | μ_e |
|--------------------------|---------|-----------------|------------|---------|
| CCSD | 1.03849 | 101.013 | -55.732292 | 0.72938 |
| $\operatorname{CCSD}(T)$ | 1.04021 | 100.770 | -55.735062 | 0.72377 |
| CCSDT | 1.04048 | 100.748 | -55.735407 | 0.72288 |
| \mathbf{CCSDTQ} | 1.04067 | 100.734 | -55.735643 | 0.72277 |
| CCSDTQP | 1.04069 | 100.732 | -55.735654 | 0.72275 |
| $\mathrm{CC}(6)$ | 1.04069 | 100.732 | -55.735654 | 0.72275 |
| $\mathrm{CC}(7)$ | 1.04069 | 100.732 | -55.735654 | 0.72275 |
| CC(8) | 1.04069 | 100.732 | -55.735654 | 0.72275 |
| CISD | 1.03549 | 101.227 | -55.726552 | 0.73380 |
| CISDT | 1.03735 | 100.981 | -55.729786 | 0.72791 |
| CISDTQ | 1.04050 | 100.749 | -55.735464 | 0.72313 |
| CISDTQP | 1.04064 | 100.735 | -55.735603 | 0.72280 |
| CI(6) | 1.04069 | 100.732 | -55.735654 | 0.72275 |
| $\operatorname{CI}(7)$ | 1.04069 | 100.732 | -55.735654 | 0.72275 |
| $\operatorname{CI}(8)$ | 1.04069 | 100.732 | -55.735654 | 0.72275 |
| FCI | 1.04069 | 100.732 | -55.735654 | 0.72275 |

rosszabbak, mint a CCSDT eredmények. Azonban a CCSD(T) dipólusmomentumok jelentősen nagyobbak különösen a nyílthéjú rendszerekre. A vizsgált tulajdonságokra a CCSD(T) modell jól illeszkedik a CC(n) módszerek hierarchiájába: a CCSD(T) szinten számított tulajdonságok mindig a megfelelő CCSD és CCSDT értékek között helyezkednek el, közelebb az utóbbiakhoz. Ellentétben az általános tendenciákkal [265], a CCSD(T) módszer jelen esetben nem becsüli túl a háromszoros gerjesztések hatását, bár ez valószínűleg annak a következménye, hogy az alkalmazott bázis nem túl nagy, valamint a vizsgált rendszereknek csak egyszeres kötéseik vannak.

Várakozásainkkal összhangban a CI módszerek eredményei lassabban konvergálnak a gerjesztési szinttel. A tendencia hasonló: a hiba durván egy nagyságrenddel csökken, ha az eggyel magasabb gerjesztéseket is figyelembe vesszük. Az energia és a különböző tulajdonságok a CI(6) szinten konvergálnak a megadott pontossággal. Általánosságban pedig a CI(n) eredmények pontossága hozzávetőleg a CC(n-1) értékek minőségével mérhető össze.

Összefoglalva az eredményeink megerősítik a korábbi következtetéseket [265] miszerint az olyan rendszerekre, amelyek jól leírhatóak egy determinánsra

3.3. Második deriváltak

épülő hullámfüggvényekkel, a CCSDT és a CCSD(T) módszer teljesítménye nagyon hasonló. Ezért nem érdemes CCSDT-t használni CCSD(T) helyett. Másrészről a háromszoros gerjesztéseket kezelő modellek hibája még mindig 0.0002-0.0005 Å kötéshosszakra, illetve 0.0001-0.0002 a.u. dipólusmomentumokra, és – ahogy azt további tesztszámításokkal igazoltuk [4, 13, 18, 23] – ezek a hibák egy nagyságrenddel nagyobbak is lehetnek többszörös kötések esetén. Következésképpen a négyszeres gerjesztéseket is figyelembe kell venni, ha nagyobb pontosságra van szükség. Meg kell azt is jegyeznünk, hogy ezek a következtetések csak akkor helytállóak, ha a rendszer hullámfüggvényében csak egy determináns dominál. Multikonfigurációs hullámfüggvényekkel leírható rendszerek – gyakran még csak kvalitatív módon is – magasabb gerjesztések figyelembevételével vagy multireferencia módszerek alkalmazásával kezelhetők [2, 32].

3.3. Második deriváltak

3.3.1. Elmélet

Az energia második deriváltját a 3.4. gradiens kifejezés y szerinti differenciálásával kapjuk:

$$\frac{\mathrm{d}^{2}E}{\mathrm{d}x\mathrm{d}y} = \langle 0|\frac{\partial\hat{\Lambda}}{\partial y} \mathrm{e}^{-\hat{T}} \frac{\mathrm{d}\hat{H}}{\mathrm{d}x} \mathrm{e}^{\hat{T}}|0\rangle + \langle 0|(1+\hat{\Lambda}) \mathrm{e}^{-\hat{T}}\frac{\mathrm{d}^{2}\hat{H}}{\mathrm{d}x\mathrm{d}y} \mathrm{e}^{\hat{T}}|0\rangle \qquad (3.21) \\
+ \langle 0|(1+\hat{\Lambda}) \left[\mathrm{e}^{-\hat{T}}\frac{\mathrm{d}\hat{H}}{\mathrm{d}x} \mathrm{e}^{\hat{T}}, \frac{\partial\hat{T}}{\partial y} \right]|0\rangle.$$

Az egyenletek, amelyek megadják a klaszter- és a λ -amplitúdók deriváltjait az 1.5. CC és a 3.3. lambda-egyenletek differenciálásával vezethetők le. Ha elvégezzük a műveletet, a következő, ún. perturbált amplitúdó és lambda-egyenleteket kapjuk:

$$\begin{split} \langle \Psi_{i_{1}i_{2}\ldots i_{k}}^{a_{1}a_{2}\ldots a_{k}} | \mathrm{e}^{-\hat{T}} \frac{\mathrm{d}\hat{H}}{\mathrm{d}y} \, \mathrm{e}^{\hat{T}} | 0 \rangle \, + \, \langle \Psi_{i_{1}i_{2}\ldots i_{k}}^{a_{1}a_{2}\ldots a_{k}} | \left[\mathrm{e}^{-\hat{T}}\hat{H}\mathrm{e}^{\hat{T}}, \frac{\partial\hat{T}}{\partial y} \right] | 0 \rangle &= 0 \quad (3.22) \\ \langle 0 | \frac{\partial\hat{\Lambda}}{\partial y} \left(\mathrm{e}^{-\hat{T}}\hat{H}\mathrm{e}^{\hat{T}} - E \right) | \Psi_{i_{1}i_{2}\ldots i_{k}}^{a_{1}a_{2}\ldots a_{k}} \rangle \\ &+ \langle 0 | (1+\hat{\Lambda}) \left(\mathrm{e}^{-\hat{T}} \, \frac{\mathrm{d}\hat{H}}{\mathrm{d}y} \, \mathrm{e}^{\hat{T}} - \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}y} \right) | \Psi_{i_{1}i_{2}\ldots i_{k}}^{a_{1}a_{2}\ldots a_{k}} \rangle \\ &+ \langle 0 | (1+\hat{\Lambda}) \left[\mathrm{e}^{-\hat{T}}\hat{H}\mathrm{e}^{\hat{T}}, \frac{\partial\hat{T}}{\partial y} \right] | \Psi_{i_{1}i_{2}\ldots i_{k}}^{a_{1}a_{2}\ldots a_{k}} \rangle \quad (3.23) \end{split}$$

3. fejezet: Analitikus energiaderiváltak CC és CI módszerekre

Fontos megjegyezni, hogy csak a második (y) perturbációtól függő egyenleteket kell megoldanunk, de az egyenletek továbbra sem függenek az első (x)perturbációtól. Meg kell említenünk, hogy CC második deriváltakat számolhatunk úgy is, hogy az 1.4. CC energiakifejezést deriváljuk mindkét változó szerint [268, 269]. Így elkerülhetjük a perturbált lambda-egyenletek megoldását, de a perturbált amplitúdó egyenleteket mind az x, mind az y perturbációra meg kell oldanunk. Ez a formalizmus előnyösebb, ha mind a két perturbáció azonos típusú (pl. harmonikus frekvenciák számítása), míg az előbbi "aszimmetrikus" módszer hatékonyabb, ha az x és y különböző típusú, és az egyik típusú perturbációból több van, mint a másikból [295]. Ekkor ugyanis elegendő a perturbált egyenleteket csak az olyan típusú perturbációkra megoldani, amelyekből kevesebb van (pl. NMR árnyékolási tenzorok számolásánál elég csak a mágneses tér három komponensére megoldani a perturbált egyenleteket és nem kell minden egyes atommag mágneses momentumának mindhárom komponensére).

Az első deriváltakhoz hasonlóan gyakorlati szempontból itt is hasznos az energia 3.21. második deriváltját sűrűségmátrixokkal és deriváltjaikkal kifejezni:

$$\frac{\mathrm{d}^{2}E}{\mathrm{d}x\mathrm{d}y} = \sum_{pq} \frac{\partial D_{pq}}{\partial y} \frac{\mathrm{d}f_{pq}}{\mathrm{d}x} + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \frac{\partial \Gamma_{pqrs}}{\partial y} \frac{\mathrm{d}\langle pq | | rs \rangle}{\mathrm{d}x}$$

$$+ \sum_{pq} D_{pq} \frac{\mathrm{d}^{2}f_{pq}}{\mathrm{d}x\mathrm{d}y} + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \Gamma_{pqrs} \frac{\mathrm{d}^{2}\langle pq | | rs \rangle}{\mathrm{d}x\mathrm{d}y}.$$
(3.24)

A sűrűségmátrixok deriváltjait egyszerűen a sűrűségmátrixok 3.5. és 3.6. kifejezésének differenciálásával kapjuk. Például az egyelektron sűrűségmátrix deriváltjára a

$$\frac{\partial D_{pq}}{\partial y} = \langle 0 | \frac{\partial \hat{\Lambda}}{\partial y} e^{-\hat{T}} \{ p^+ q^- \} e^{\hat{T}} | 0 \rangle + \langle 0 | (1 + \hat{\Lambda}) \left[e^{-\hat{T}} \{ p^+ q^- \} e^{\hat{T}}, \frac{\partial \hat{T}}{\partial y} \right] | 0 \rangle$$
(3.25)

összefüggést kapjuk.

A 3.24. egyenletben a molekulapályák perturbáció hatására történő relaxációjára vonatkozó minden információt ismét az MO integrálok deriváltjai hordozzák. A pályarelaxáció figyelembevétele független az alkalmazott CC közelítéstől és hasonló elvek alapján történik mint azt a gradiensek tárgyalásánál ismertettük [136, 259, 282]. Eltérő CC módszerek esetén csak a perturbált amplitúdó és lambda-egyenletek valamint a sűrűségmátrixok különböznek.

A CI második deriváltak számítása valamivel egyszerűbb. A második deriváltak kifejezése a CI energiafunkcionál, azaz a Rayleigh-hányados kétszeri

3.3. Második deriváltak

differenciálásával adódik. A kifejezésben megjelennek a CI koefficiensek deriváltjai, amelyekre a megfelelő egyenleteket a 3.11. CI egyenletek differenciálásával kapjuk:

$$\langle \Psi_{i_1 i_2 \dots i_k}^{a_1 a_2 \dots a_k} | (\hat{H} - E) \frac{\partial \hat{C}}{\partial y} | 0 \rangle = \langle \Psi_{i_1 i_2 \dots i_k}^{a_1 a_2 \dots a_k} | \left(\frac{\partial E}{\partial y} - \frac{\mathrm{d}\hat{H}}{\mathrm{d}y} \right) \hat{C} | 0 \rangle.$$
(3.26)

A fenti perturbált CI egyenletek szerkezete ugyanolyan egyszerű, mint az eredeti CI egyenleteké. Mindössze egy új, konstans tag jelenik meg, a 3.26. egyenlet jobb oldala, amely a derivált integrálokat tartalmazza és csak egyszer kell kiszámítanunk az egyenletek megoldása előtt. A CI második deriváltak számítása is a sűrűségmátrixokra épülő stratégia szerint történik, amihez szükségünk van a sűrűségmátrixok deriváltjaira. Példaként tekintsük az egyelektron sűrűségmátrix deriváltját, amit 3.12. differenciálásával vezethetünk le:

$$\frac{\partial D_{pq}}{\partial y} = \langle 0|\frac{\partial \hat{C}^{\dagger}}{\partial y} \{p^+ q^-\} \hat{C}|0\rangle + \langle 0|\hat{C}\{p^+ q^-\} \frac{\partial \hat{C}}{\partial y}|0\rangle, \qquad (3.27)$$

ahol kihasználtuk, hogy a hullámfüggvény normált és ortogonális a deriváltjára. Vegyük észre, hogy a gyakorlatban elegendő csak az első tagot felépíteni, ha kihasználjuk, hogy a CI sűrűségmátrix szimmetrikus.

3.3.2. Implementáció

Amint azt több példa bizonyítja [264, 272], a második deriváltak implementálása nem nehéz feladat, ha az adott módszerre már rendelkezésre állnak gradiensek valamint, ha az integrálderiváltak, sűrűségmátrixok és a pályarelaxáció kezelésére szolgáló infrastruktúra is elérhető. Mivel ez utóbbi rendelkezésre áll az ACES II [287] programban, az előző fejezetben ismertetett általános gradiens implementációnk könnyen kiterjeszthető második deriváltakra.

A 3.22., 3.23. és 3.25. egyenletekben hét új típusú tag jelenik meg. Azonban azok a mátrixelemek, amelyekben a λ -amplitúdók vagy az integrálok deriváltjai szerepelnek, azaz 3.22. első tagja, 3.23. első és második tagja és 3.25. első tagja, nagyon hasonlítanak azokra a mátrixelemekre, amelyekből ezeket differenciálással kaptuk. Következésképpen ezek a tagok az energia és a gradiens kód egyszerű módosításaival számolhatók: a λ -amplitúdókat és az integrálokat a deriváltjaikkal kell lecserélni a megfelelő helyeken. Kizárólag a perturbált λ -amplitúdók és integrálok térbeli szimmetriájának kell némi figyelmet szentelnünk, mivel ezek a mennyiségek – ellentétben az eredeti amplitúdókkal és integrálokkal – nem tartoznak feltétlenül a teljesen szimmetrikus irrephez.

A fennmaradó három mátrixelem, 3.22., 3.23. és 3.25. utolsó tagjainak számításához először a megfelelő diagramokat kell generálnunk. A diagramok
3. fejezet: Analitikus energiaderiváltak CC és CI módszerekre

rendre a CC amplitúdó egyenletek, a lambda-egyenletek és a sűrűségmátrixok diagramjaiból vezethetők le, úgy, hogy a T csúcsokat egyenként a $\partial T/\partial y$ operátornak megfelelő csúcsokkal helyettesítjük. A diagramok általunk kidolgozott numerikus reprezentációjában a T csúcs számhármasát kicseréljük egy másik számhármasra, amely a \hat{T} operátor deriváltját hivatott reprezentálni. A számhármasban a számok jelentését nem változtattuk meg, csupán előjelüket fordítottuk meg, hogy az új számhármasokat megkülönböztessük az eredetiektől. Az előállított 13-tagú számsorozatokat úgy kezeljük, a faktorizációt és az újrahasználható intermedierek felismerését ugyanúgy végezzük, ahogy azt az előző fejezetekben leírtuk. Minden új intermedier, amelyik a második derivált számításban megjelenik levezethető a gradiens számolás valamelyik intermedierjéből, ha az integrált, a $\hat{\Lambda}$ vagy az egyik \hat{T} csúcsot a megfelelő perturbált mennyiségre cseréljük. Továbbá, minden olyan intermedier, amely nem tartalmaz perturbált mennyiséget, azonos az első derivált számítás valamelyik intermedierével. Ezért az intermedierek kezelése és tárolása nagyon hasonló infrastruktúrával megoldható, mint a gradiensszámítás esetén.

Mivel a derivált integrálok, klaszter- és lambda-amplitúdók szerkezete nem tér el alapvetően az eredeti mennyiségekétől, ezek is kezelhetők a string-alapú technikákkal. A perturbált egyenletek és sűrűségmátrixok valamint az eredeti kifejezések hasonlósága miatt pedig nem jelennek meg új típusú kontrakciók, ezért a kontrakciók az 1.6. és a 3.2.2. alfejezetekben ismertetett algoritmusokkal végezhetők.

A második derivált számítás a CCSD, CCSD(T) és CCSDT módszereknél alkalmazott stratégia szerint történik [270, 272, 282]. Először megoldjuk a CC és a lambda-egyenleteket, majd a perturbációkon futó ciklusban minden y-ra megoldjuk a perturbált egyenleteket és felépítjük a sűrűségmátrixok deriváltjait. Az első deriváltakhoz hasonlóan az utóbbiakat átadjuk az ACES II programnak, amely a pályarelaxáció járulékát számolja.

A magasrendű CC energiák deriváltjainak számításánál a tárolandó intermedierek együttes mérete akár egy nagyságrenddel is meghaladhatja a hullámfüggvény paramétereinek tárolására szolgáló tömbök méretét. Ezért különösen oda kell figyelnünk, hogy egy időben csak azokat az intermediereket tároljuk, amelyeket feltétlenül szükséges. Ezt tekintetbe véve a következő stratégiát dolgoztuk ki a perturbált egyenletek megoldására és sűrűségmátrixok felépítésére. Egy adott *y*-ra először a derivált integrálokat tartalmazó konstans tagokat, 3.22. első tagját és 3.23. második tagját számítjuk ki. Mivel többet nincs szükségünk olyan intermedierekre, amelyek az integrálok deriváltjaitól függenek, az összes ilyen intermedierekre, amelyek az integrálok deriváltjaitól függenek, az összes ilyen intermedierek kitöröljük. Második lépésben a perturbált amplitúdó egyenleteket oldjuk meg valamint felépítjük 3.23. utolsó és 3.25. második tagját. Ezek azok a mátrixelemek, amelyek a klaszteramplitúdók deriváltjaitól függenek. Ezt követően a perturbált klaszteramplitúdók és az őket

3.3. Második deriváltak

tartalmazó intermedierek törölhetők. Végül a perturbált lambda-egyenleteket oldjuk meg, és a sűrűségmátrixok deriváltjait számítjuk ki. Az adott perturbációhoz tartozó intermedierek nem adnak járulékot egy másik perturbáció egyenleteihez, így ekkor az összes intermedier, amelyet a perturbált egyenletek mátrixelemeinek és sűrűségmátrixoknak a felépítéséhez használtunk törölhető. Másrészről több olyan intermedier is van, amelyet az amplitúdó, illetve a lambda-egyenletek megoldásánál építünk fel és a perturbált mennyiségek számításánál újra tudunk használni. Az ilyen intermediereket a teljes második derivált számítás során tárolnunk kell.

Az általunk implementált második derivált számítás a következő sémában foglalható össze:

Megoldjuk a CC egyenleteket (1.5. egyenlet) Megoldjuk a lambda-egyenleteket (3.3. egyenlet) Felépítjük a sűrűségmátrixokat (3.5. és 3.6. egyenletek) Tároljuk a klaszter- és λ -amplitúdókat, sűrűségmátrixokat valamint az intermediereket, amelyek újrahasználhatók a második derivált számításban Ciklus az y perturbációkra Kiszámítjuk az MO integrálok y-szerinti deriváltját Kiszámítjuk a $\langle \Psi_{i_1i_2...i_k}^{a_1a_2...a_k} | e^{-\hat{T}} \frac{d\hat{H}}{dy} e^{\hat{T}} | 0 \rangle$ mátrixelemet Kiszámítjuk a $\langle 0 | (1 + \hat{\Lambda}) \left(e^{-\hat{T}} \frac{d\hat{H}}{dy} e^{\hat{T}} - \frac{dE}{dy} \right) | \Psi_{i_1i_2...i_k}^{a_1a_2...a_k} \rangle$ mátrixelemet Töröljük a derivált integrálokat tartalmazó intermediereket Megoldjuk a perturbált amplitúdó egyenleteket (3.22. egyenlet) Kiszámítjuk a $\langle 0|(1+\hat{\Lambda})\left[e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}},\frac{\partial\hat{T}}{\partial y}\right]|\Psi^{a_1a_2...a_k}_{i_1i_2...i_k}\rangle$ mátrixelemet Kiszámítjuk $\frac{\partial \hat{T}}{\partial y}$ járulékát a perturbált sűrűségmátrixokhoz Töröljük a derivált klaszteramplitúdókat és az azokat tartalmazó intermediereket Megoldjuk a perturbált λ -egyenleteket (3.23. egyenlet) Kiszámítjuk $\frac{\partial \hat{\Lambda}}{\partial y}$ járulékát a perturbált sűrűségmátrixokhoz Töröljük a perturbált λ -amplitúdókat és az összes intermediert, amit az y perturbációra számítottunk Kiszámítjuk a (perturbált) sűrűségmátrixok járulékát a második deriváltakhoz y-ra futó ciklus vége

Megjegyezzük, hogy a CI második deriváltak számítása is hasonló eljárással történik.

A SR CC és CI módszerek mellett a felvázolt elvek alapján könnyen imp-

3. fejezet: Analitikus energiaderiváltak CC és CI módszerekre

lementálhatunk SRMRCC és MRCI Hesse-mátrixokat is. Kódunkban meg is tettük a szükséges módosításokat az MR módszerekre is, így elvileg SRMRCC és MRCI második deriváltakat is tudunk számítani. Azonban meg kell jegyezni, hogy a kód csak HF pályákkal működik, ami meglehetősen korlátozza a használhatóságát multikonfigurációs állapotokban. A pályarelaxáció elmélete második deriváltakra MCSCF pályákkal még nincs kidolgozva.

Az általunk kifejlesztett második derivált kód segítségével számos másodrendű tulajdonság számítását tettük lehetővé tetszőleges CC és CI közelítésekre. Ezek között meg kell említenünk a harmonikus rezgési frekvenciákat [3], NMR kémiai eltolódásokat [3], elektromos és mágneses polarizálhatóságokat [27, 28], diagonális Born–Oppenheimer korrekciókat [26] és az elektronikus g-tenzorokat [33]. A második derivált programra épülő analitikus harmadik derivált implementációnk segítségével pedig első hiperpolarizálhatóságokat [29] és Raman intenzitásokat [30] is számolhatunk.

3.3.3. Alkalmazások

Általános CC és CI második derivált kódunk első alkalmazásaként a legfontosabb másodrendű tulajdonságok, a harmonikus rezgési frekvenciák és az NMR eltolódások konvergenciáját vizsgáltuk a korreláció szintjével. Számításainkban ismét meghatároztuk az adott tulajdonság értékét az összes SR CC és CI módszerrel egészen az FCI-ig; az összehasonlítás kedvéért itt is megadjuk a CCSD(T) modell eredményeit. A molekulapályákat RHF (restricted Hartree–Fock), illetve UHF (unrestricted Hartree–Fock) számításokból vettük zárt-, illetve nyílthéjú rendszereke. Minden számításban a cc-pVDZ bázist [214] használtuk, és az összes elektront korreláltattuk a szén-monoxid molekula kivételével, ahol a törzselektronokat befagyasztottuk.

A harmonikus frekvenciák viselkedését a 3.2.3. részből már ismert víz és NH₂ tesztrendszerekre mutatjuk be. Eredményeinket a 3.3. táblázatban gyűjtöttük össze. A harmonikus frekvenciák korrelációtól való függése számottevő. A frekvenciák hibája rendre a 2.8-32.3, 0.4-7.2, 0.9-5.5 és 0.1-0.5 cm⁻¹ intervallumokban mozog a CCSD, CCSD(T), CCSDT és a CCSDTQ közelítésekre. A frekvenciák konvergenciájára vonatkozó tapasztalatok összhangban vannak az energiákra és elsőrendű tulajdonságokra észlelt tendenciákkal. Általánosan a frekvenciák hibája durván egy nagyságrenddel csökken, ha eggyel növeljük a gerjesztési szintet. A CI hierarchia konvergenciája lassabb. A CI(n) módszer hibája nagyobb, mint a CC(n - 1) közelítésé. A hajlítási frekvenciák hibája általában négyszer-ötször kisebb, mint a nyújtási módusoké, ami nem meglepő, hiszen az energia jobban függ a kötéshosszaktól, mint a kötésszögektől. A hullámszám-pontosság eléréséhez, ami sok alkalmazás szempontjából kívánatos lenne, négyszeres gerjesztések szükségesek mindegyik vizsgált rezgésre.

3.3. Második deriváltak

3.3. táblázat. A vízmolekula és az NH₂ gyök harmonikus rezgési frekvenciái $(\nu) \text{ cm}^{-1}$ -ben (cc-pVDZ bázis).

| Módszer | | H ₂ O | | | NH ₂ | | | |
|------------------------|---------|------------------|---------|---------|-----------------|---------|--|--|
| | ν_1 | ν_2 | ν_3 | ν_1 | ν_2 | ν_3 | | |
| CCSD | 1697.9 | 3849.5 | 3954.1 | 1572.8 | 3348.0 | 3443.5 | | |
| CCSD(T) | 1691.6 | 3824.9 | 3931.3 | 1565.8 | 3322.9 | 3420.4 | | |
| CCSDT | 1691.4 | 3823.4 | 3929.7 | 1565.1 | 3318.5 | 3416.1 | | |
| CCSDTQ | 1690.3 | 3818.4 | 3925.3 | 1564.0 | 3315.9 | 3413.8 | | |
| CCSDTQP | 1690.2 | 3818.0 | 3925.0 | 1564.0 | 3315.7 | 3413.6 | | |
| $\mathrm{CC}(6)$ | 1690.2 | 3817.9 | 3925.0 | 1564.0 | 3315.7 | 3413.6 | | |
| $\mathrm{CC}(7)$ | 1690.2 | 3817.9 | 3925.0 | 1564.0 | 3315.7 | 3413.6 | | |
| $\mathrm{CC}(8)$ | 1690.2 | 3817.9 | 3925.0 | 1564.0 | 3315.7 | 3413.6 | | |
| CISD | 1708.2 | 3899.9 | 3999.1 | 1582.5 | 3388.3 | 3479.2 | | |
| CISDT | 1702.9 | 3879.1 | 3979.4 | 1575.6 | 3363.1 | 3455.3 | | |
| CISDTQ | 1691.1 | 3822.3 | 3928.3 | 1564.6 | 3318.7 | 3415.7 | | |
| CISDTQP | 1690.5 | 3819.7 | 3926.4 | 1564.1 | 3316.4 | 3414.1 | | |
| CI(6) | 1690.2 | 3817.9 | 3925.0 | 1564.0 | 3315.7 | 3413.6 | | |
| $\operatorname{CI}(7)$ | 1690.2 | 3817.9 | 3925.0 | 1564.0 | 3315.7 | 3413.6 | | |
| CI(8) | 1690.2 | 3817.9 | 3925.0 | 1564.0 | 3315.7 | 3413.6 | | |
| FCI | 1690.2 | 3817.9 | 3925.0 | 1564.0 | 3315.7 | 3413.6 | | |

Ha 1 cm $^{-1}$ -nél nagyobb pontosságot szeretnénk elérni, az ötszörös gerjesztéseket is figyelembe kell vennünk. A legtöbb esetben viszont a CCSDTQP szinten gyakorlatilag konvergálnak a frekvenciák, és a magasabb gerjesztések hatása elhanyagolható.

A rezgési frekvenciák általában monoton konvergálnak és felülről közelítik az FCI értéket. A CCSD(T) módszer szisztematikusan javítja a CCSD-t és CCSDT minőségű eredményeket ad. Ellentétben a gyakori tendenciákkal, a CCSD(T) nem becsüli túl a CCSDT értékeket, legalábbis a tanulmányozott rendszerekre. A CCSD(T) modell teljesítménye jobb a zárt-, mint a nyílthéjú rendszerekre. Hasonlóan a geometriai paraméterekhez, a CCSDT módszer használata nem ajánlható a CCSD(T) helyett, az eredmények csak a négyszeres gerjesztések figyelembevételével javíthatók számottevő mértékben.

Az NMR árnyékolási tényezők konvergenciáját a H₂O és a CO molekulák példáján mutatjuk be, amelyek mágneses tulajdonságait már korábban is tanulmányozták [272, 282, 283]. Tesztszámításaink a kísérleti geometriáknál történtek: $R_e = 0.9572$ Å és $\langle (\text{HOH}) = 104.52^\circ$ a vízre [296] valamint $R_e =$ 1.12832 Å a szén-monoxidra [297]. Minden számolásban GIAO bázisfüggvé-

3. fejezet: Analitikus energiaderiváltak CC és CI módszerekre

nyeket alkalmaztunk. Az eredményeket a 3.4. táblázatban foglaltuk össze.

3.4. táblázat. A víz és a szén-monoxid molekula izotrop NMR árnyékolási tényezői (σ) ppm-ben (cc-pVDZ bázis).

| Módszer | H_2O | | CO | | | |
|--------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------|------------------|--|--|
| | $\sigma(^{17}\text{O})$ | $\sigma(^{1}\mathrm{H})$ | $\sigma(^{13}C)$ | $\sigma(^{17}O)$ | | |
| CCSD | 355.24 | 31.822 | 32.23 | -13.93 | | |
| $\operatorname{CCSD}(T)$ | 355.12 | 31.874 | 35.91 | -13.03 | | |
| CCSDT | 354.99 | 31.879 | 35.66 | -13.16 | | |
| CCSDTQ | 355.18 | 31.877 | 36.10 | -12.81 | | |
| CCSDTQP | 355.18 | 31.877 | 36.14 | -12.91 | | |
| $\mathrm{CC}(6)$ | 355.18 | 31.877 | 36.15 | -12.91 | | |
| $\mathrm{CC}(7)$ | 355.18 | 31.877 | 36.15 | -12.91 | | |
| CC(8) | 355.18 | 31.877 | 36.15 | -12.91 | | |
| CISD | 354.41 | 31.786 | 27.09 | -20.54 | | |
| CISDT | 354.07 | 31.838 | 28.96 | -20.93 | | |
| CISDTQ | 355.11 | 31.874 | 35.18 | -13.72 | | |
| CISDTQP | 355.13 | 31.877 | 35.79 | -13.38 | | |
| CI(6) | 355.18 | 31.877 | 36.12 | -12.94 | | |
| $\operatorname{CI}(7)$ | 355.18 | 31.877 | 36.14 | -12.92 | | |
| CI(8) | 355.18 | 31.877 | 36.15 | -12.91 | | |
| FCI | 355.18 | 31.877 | 36.15 | -12.91 | | |

Jól ismert, hogy mágneses tulajdonságokra már a HF szinten is kielégítő eredményeket lehet kapni [298], így valószínűsíthető, hogy az NMR eltolódások kevéssé függenek a korreláció szintjétől. Ezt tükrözik az eredményeink is. A CCSD, CCSD(T), CCSDT és CCSDTQ izotrop árnyékolási tényezők hibája rendre a 0.06-3.92, 0.01-1.38, 0.02-1.74 és 0-0.1 ppm tartományokba esik. Az is szembetűnő, hogy a hidrogénatomok leírása pontosabb egy adott szinten, mint a nehezebb atomoké. Általában mind az abszolút, mind a relatív hiba kisebb a hidrogénekre, és a protoneltolódások konvergenciája gyorsabb.

A kémiai eltolódások a legtöbb esetben nem monoton konvergálnak a gerjesztési szinttel, hanem maximumuk, minimumuk van vagy oszcillálnak. Vegyük azonban tekintetbe, hogy az izotrop árnyékolási tényezők az árnyékolási tenzor diagonális elemeinek átlagos értékei. A gyakorlatban azt találtuk, hogy a tenzor egyes elemeinek a konvergenciája általában egyenletes, de az elemek értéke ellentétes irányba változhat a korreláció mértékének növelésével, és ez lehet felelős az árnyékolási tényezők észlelt viselkedéséért. Ennek köszönhető azonban az is, hogy az NMR eltolódások gyakran jobbak, mint várnánk, mert

3.3. Második deriváltak

a tenzor elemeinek hibái kioltják egymást. Példaként tekintsük a vízmolekula nagyon pontos ¹⁷O CCSD árnyékolását! Itt az árnyékolási tenzor három diagonális elemének a hibája az FCI-hez viszonyítva rendre -0.13, -0.66 és 0.60 ppm a mágneses tér x, y és z komponensére. Ezek a hibák elég nagyok, de kioltják egymást, ha átlagoljuk a tenzor elemeit. Minden bizonnyal azt is a hibakompenzáció számlájára írhatjuk, hogy – ellentétben más tulajdonságokkal – a hiba mértéke rendszerint nem csökken egy nagyságrenddel, ha a gerjesztési szintet eggyel növeljük.

A ppm-es pontosság eléréséhez, amely sok kémiai alkalmazás szempontjából kívánatos lenne, a háromszoros gerjesztések figyelembevétele elegendő. Figyelemreméltó, hogy a CCSD(T) módszer szinte mindig túlbecsüli a háromszoros gerjesztések hatását és jobb eredményeket ad, mint a CCSDT. Ezért a CCSDT közelítés használata a CCSD(T) helyett itt sem ajánlható. A CCSD(T) hibáin csak a CCSDTQ szinten javíthatunk. Az utóbbi módszerrel 0.1 ppm-es pontosságot érhetünk el, míg a CCSDTQP szinten gyakorlatilag konvergál az NMR eltolódások értéke.

4. fejezet

Gerjesztett állapotok számítása CC és CI módszerekkel

4.1. Bevezető megjegyzések

Az egy referenciafüggvényen alapuló CC elmélet az elektronkorreláció pontos leírását nyújtja atomok és molekulák alapállapotában, sőt a CC egyenletek magasabb megoldásait is meg lehet kapni bizonyos esetekben [299]. Azonban a legtöbb gerjesztett állapot nem kezelhető megfelelően az SR CC módszerekkel. A CC elmélet egyik, gerjesztett állapotokra kidolgozott kiterjesztése a CC lineáris válasz (linear response coupled-cluster, LR-CC) elmélet [286, 300–302], amely szoros kapcsolatban van EOM-CC (equation-of-motion CC) módszerrel [182, 185, 303–308].

A CC lineáris válasz elméletet első formáját Monkhorst dolgozta ki az időfüggő lineáris válasz elmélet segítségével [179, 309]. Később felismerték, hogy a gerjesztési energiákra vonatkozó egyenletek az ún. mozgásegyenletből (equation-of-motion, EOM) [310, 311] is levezethetők. Az erre épülő EOM-CC módszert Sekino és Bartlett implementálta először számos közelítéssel [181]. Mukherjee és munkatársai [312–314] valamint Takahashi és Paldus [302] szintén időfüggő LR közelítéseket alkalmaztak gerjesztési energiák számítására. Emrich [180] és Paldus [160] az EOM-CC elmélethez hasonló, lineáris gerjesztőoperátoron alapuló modelleket javasoltak, míg Harris egy exponenciális operátor segítségével állította elő a gerjesztett állapotok hullámfüggvényét [159]. A Nakatsuji és Hirao által kifejlesztett SAC-CI (symmetry adapted cluster CI) módszer is nagyon hasonló az EOM-CC modellhez, sőt bizonyos feltételek mellett ekvivalens azzal [162, 315, 316]. A CC lineáris válasz elméletet Koch és Jørgensen [286] később átdolgozta az általánosított Hellmann–Feynman tétel alapján [317], és programozható képleteket vezetett le a válaszfüggvényekre.

4.1. Bevezető megjegyzések

A CCSD szinten több csoportban is implementáltak gerjesztési energiákat mind zárt- [182, 300, 301], mind nyílthéjú rendszerekre [304, 318] az LR-CC, illetve EOM-CC formalizmus segítségével. A magasabb gerjesztéseket tekintve, korábban hatékony programot csak a CCSDT szinten fejlesztettek [183, 319, 320] zárthéjú rendszerekre, de determináns alapú FCI programokkal elvileg lehetséges volt tetszőlegesen magas gerjesztéseket kezelő LR-/EOM-CC módszerekkel gerjesztési energiákat számítani kisebb rendszerekre [97, 99, 321]. Számos iteratív és nem iteratív LR-/EOM-CC módszer született viszont, amely a kétszeres vagy magasabb gerjesztéseket közelítően veszi figyelembe [101, 183, 185, 194, 301, 303–305, 322–326].

Meg kell említenünk, hogy léteznek más CC közelítések is, amelyek alkalmasak gerjesztett állapotok leírására. Ebbe a kategóriába tartoznak mind a Fock-tér [153, 327–329], mind a Hilbert-tér [140, 284, 330] MRCC elméletek, de szintén meg említenünk a Geertsen és Oddershede-féle CC polarizációs propagátor modellt [331] valamint a CC Green-függvény elméletet [332].

Az EOM-CC elmélet keretein belül először Stanton és Bartlett tette lehetővé gerjesztett állapotok tulajdonságainak számítását [182]. A hivatkozott szerzők elsőrendű egyelektronos tulajdonságokat és átmeneti momentumokat implementáltak egy általánosított várhatóérték közelítés segítségével. Ez azonban csak az egzakt határesetben ekvivalens az energiaderiváltakon, illetve a válasz elméleten alapuló közelítéssel. Később Stanton a Z-vektor módszer [232, 233] felhasználásával kidolgozta az LR/EOM-CC analitikus első deriváltak elméletét [333]. Az analitikus gradiensek egy egyszerűbb, Lagrangemultiplikátorokon alapuló levezetését Szalay Péter adta meg [284]. Nem sokkal ezután Stanton és Gauss implementálták az LR/EOM-CC analitikus gradienseket a CCSD szinten [334, 335]. Ezzel párhuzamosan Koch, Christiansen és munkatársaik szintén kifejlesztettek egy válasz elméleten alapuló CCSD programot, amely a gerjesztett állapotok egyelektron tulajdonságai mellett átmeneti momentumok számítására is alkalmas [336, 337].

Ellentétben a CC elmélettel a gerjesztett állapotok kezelése CI módszerekkel nem okoz különösebb problémát, hiszen ugyanaz az infrastruktúra alkalmazható mind az alap-, mind a gerjesztett állapotokra. Mint azt a 3.1. alfejezetben bemutattuk, számos CI közelítéshez rendelkezésre állnak analitikus deriváltak [2, 221, 226, 235, 237]. Ezek minden változtatás nélkül alkalmazhatók gerjesztett állapotokra is. Átmeneti momentumokat szintén implementáltak különféle CI módszerekre, így MRCI-re és közelítően extenzív variánsaira [237, 338] valamint FCI-re [244, 245, 339, 340].

Ebben a fejezetben bemutatjuk az 1. és 3. fejezetekben ismertetett automatizált technikák segítségével kifejlesztett programunkat, amely lehetővé teszi gerjesztési energiák, gerjesztett állapotú analitikus első deriváltak valamint az alapállapot és a gerjesztett állapotok közötti átmeneti momentumok

80 4. fejezet: Gerjesztett állapotok számítása CC és CI módszerekkel

számítását tetszőleges gerjesztéseket kezelő SR CC, SR CI, SRMRCC és MRCI közelítésekre valamint az FCI-re. Itt is bemutatunk néhány tesztszámítást a különböző molekuláris tulajdonságok viselkedésére gerjesztett állapotokban a korreláció szintjének növelésével. A kifejlesztett módszerek további alkalmazásait nem tárgyaljuk részletesen [4, 19, 36].

4.2. Elmélet

A CC elmélet legegyszerűbben a válasz elmélet segítségével terjeszthető ki gerjesztett állapotokra. A válaszfüggvények és a belőlük származtatható kifejezések bonyolult levezetéseit nem tárgyaljuk, ezek megtalálhatók az irodalomban [286, 337, 341]. Itt csak a legfontosabb egyenleteket adjuk meg.

Az LR-CC elmélet keretein belül gerjesztési energiákat a

$$\langle\langle \hat{A}, \hat{X} \rangle\rangle_{\omega_x} = \frac{1}{2}\hat{P}(\omega_x) \left(\langle 0|(1+\hat{\Lambda})\left[e^{-\hat{T}}\hat{A}e^{\hat{T}}, \hat{T}^{\omega_x}\right]|0\rangle + \langle 0|\hat{\Lambda}^{\omega_x}e^{-\hat{T}}\hat{A}e^{\hat{T}}|0\rangle\right)(4.1)$$

CC lineáris válaszfüggvény szingularitásainak vizsgálatával kaphatunk. Ebben a kifejezésben \hat{X} egy ω_x frekvenciával oszcilláló perturbáció (pl. elektromágneses hullám) operátora, a válaszfüggvény pedig az \hat{A} operátorhoz tartozó fizikai mennyiség válaszát adja meg a perturbációra. \hat{T}^{ω_x} és $\hat{\Lambda}^{\omega_x}$ a \hat{T} és $\hat{\Lambda}$ operátorok elsőrendű válaszai, míg a $\hat{P}(\omega_x)$ operátor komplex konjugálásra és a frekvencia előjelváltására nézve szimmetrizál egy $f(\omega_x)$ függvényt a $\hat{P}(\omega_x)$ $f(\omega_x) = f(\omega_x) + f(-\omega_x)^*$ egyenlőség szerint. Belátható, hogy a gerjesztési energiák számításához a

$$\langle \Psi_{i_1 i_2 \dots i_k}^{a_1 a_2 \dots a_k} | \left[e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}}, \hat{R} \right] | 0 \rangle = \omega r_{i_1 i_2 \dots i_k}^{a_1 a_2 \dots a_k} \quad (k = 1, \dots, n)$$
 (4.2)

egyenletet kell megoldanunk, ahol \hat{R} a klaszteroperátorral azonos szerkezetű operátor $r_{i_1i_2...i_k}^{a_1a_2...a_k}$ együtthatókkal. Az LR-CC (EOM-CC) gerjesztett állapotú teljes energia a CC teljes energia és a gerjesztési energia összege:

$$E_x = E + \omega. \tag{4.3}$$

Az LR-CC teljes energia szigorúan nem extenzív, mert az egyenletekben megjelennek nem csatolt diagramok is. Azonban a 4.2. egyenlettel definiált gerjesztési energia fontos tulajdonsága az intenzivitás, ami azt jelenti, hogy ugyanolyan gerjesztési energiákat kapunk, ha egy nem kölcsönható alrendszerekből álló rendszerre vagy külön az egyes alrendszerekre végzünk számítást [300].

A 4.2. egyenlet átírható a

$$\langle \Psi_{i_1 i_2 \dots i_k}^{a_1 a_2 \dots a_k} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} \hat{R} | 0 \rangle = E_x r_{i_1 i_2 \dots i_k}^{a_1 a_2 \dots a_k} \quad (k = 1, \dots, n)$$
(4.4)

4.2. Elmélet

alakba, ami egy nem hermitikus mátrix sajátérték-egyenlete. 4.2. és 4.4. ekvivalenciájának bizonyításához elég az előbbi egyenletbe a kommutátor második tagjába az \hat{R} és e^{$-\hat{T}$} operátorok közé beilleszteni az egységfelbontást, és kihasználni az 1.4. és az 1.5. egyenleteket. Mivel 4.4. egy nem hermitikus mátrix sajátérték-egyenlete, a mátrix jobb és bal oldali sajátvektorai különböznek. Ha az energián kívül valamilyen tulajdonságra is szükségünk van, meg kell oldanunk a

$$\langle 0|\hat{L}e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}|\Psi_{i_{1}i_{2}...i_{k}}^{a_{1}a_{2}...a_{k}}\rangle = E_{x} l_{i_{1}i_{2}...i_{k}}^{a_{1}a_{2}...a_{k}} \quad (k = 1,...,n)$$
(4.5)

bal oldali sajátérték-egyenletet is, ahol \hat{L} a $\hat{\Lambda}$ operátorral azonos szerkezetű operátor $l_{i_1i_2...i_k}^{a_1a_2...a_k}$ együtthatókkal. A fentiekhez hasonlóan erről az egyenletről is egyszerűen beláthatjuk, hogy ekvivalens a

$$\langle 0|\hat{L}\left[e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}, a_{1}^{+}i_{1}^{-}a_{2}^{+}i_{2}^{-}\dots a_{k}^{+}i_{k}^{-}\right]|0\rangle = \omega l_{i_{1}i_{2}\dots i_{k}}^{a_{1}a_{2}\dots a_{k}} \quad (k = 1,\dots,n) \quad (4.6)$$

egyenlettel.

A bal és a jobb oldali sajátvektorok biortogonálisak, de a normájuk nem meghatározott. A gyakorlatban viszont előnyös rögzíteni a vektorok normáját. Általában a jobb oldali sajátvektorokat egyre normálják, míg bal oldali párjaik normáját a

$$\langle 0|\hat{L}\hat{R}|0\rangle = 1 \tag{4.7}$$

feltételből számolják. Kihasználva ezt a konvenciót a gerjesztési energia a várható értékhez hasonló

$$\omega = \langle 0|\hat{L}\left[e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}},\hat{R}\right]|0\rangle$$
(4.8)

formában adható meg.

Ahogy a 3.2.1. részben kiemeltük, egy kvantumkémiai módszer számára rendkívül előnyös egy olyan energiafunkcionál létezése, amely stacionárius a hullámfüggvény paramétereinek variációira nézve. Mivel a 4.3., 1.4. és 4.8. egyenletek által definiált energia nem elégíti ki ezt a követelményt, ismét a Lagrange-féle feltételes szélsőérték módszert hívjuk segítségül [284, 317]. Az 1.5. CC egyenleteket és a 4.7. normálási feltételt megszorozva a $\zeta_{i_1i_2...i_k}^{a_1a_2...a_k}$, illetve ε Lagrange-multiplikátorokkal hozzáadjuk az E_x gerjesztett állapotú teljes energiához:

$$\tilde{E}_{x} = E_{x} + \sum_{k=1}^{n} \sum_{\substack{a_{1} < a_{2} \dots < a_{k} \\ i_{1} < i_{2} \dots < i_{k}}} \zeta_{i_{1}i_{2}\dots i_{k}}^{a_{1}a_{2}\dots a_{k}} \langle \Psi_{i_{1}i_{2}\dots i_{k}}^{a_{1}a_{2}\dots a_{k}} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | 0 \rangle + \varepsilon (1 - \langle 0 | \hat{L} \hat{R} | 0 \rangle)$$
(4.9)

82 4. fejezet: Gerjesztett állapotok számítása CC és CI módszerekkel

Az egyszerűség kedvéért bevezetjük a Z operátort, amely szintén a Λ operátorral azonos szerkezetű, de együtthatói a $\zeta_{i_1i_2...i_k}^{a_1a_2...a_k}$ multiplikátorok. Ezt felhasználva, figyelembe véve a 4.8. és az 1.4. egyenleteket az energiafunkcionál az egyszerűsített

$$\tilde{E}_x = \langle 0|\hat{L}\left[\mathrm{e}^{-\hat{T}}\hat{H}\mathrm{e}^{\hat{T}},\hat{R}\right]|0\rangle + \langle 0|(1+\hat{Z})\mathrm{e}^{-\hat{T}}\hat{H}\mathrm{e}^{\hat{T}}|0\rangle + \varepsilon(1-\langle 0|\hat{L}\hat{R}|0\rangle) (4.10)$$

alakba írható.

Az energiafunkcionál l és r együtthatók szerinti differenciálásával a 4.2. jobb és a 4.6. bal oldali sajátérték-egyenleteket kapjuk, és felismerjük, hogy az ε multiplikátor nem más, mint az ω gerjesztési energia. A ζ és az ε multiplikátorok szerinti deriváltak megegyeznek az 1.5. CC egyenletekkel és a 4.7. normálási feltétellel. A klaszteramplitúdók szerinti differenciálás viszont a

$$\langle 0|\hat{L}\left[\left[e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}, a_{1}^{+}i_{1}^{-}a_{2}^{+}i_{2}^{-}\dots a_{k}^{+}i_{k}^{-}\right], \hat{R}\right]|0\rangle +$$

$$\langle 0|(1+\hat{Z})\left[e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}, a_{1}^{+}i_{1}^{-}a_{2}^{+}i_{2}^{-}\dots a_{k}^{+}i_{k}^{-}\right]|0\rangle = 0 \quad (k = 1, \dots, n)$$

$$(4.11)$$

új egyenleteket eredményezi, amelyekre a zéta-egyenletek elnevezéssel fogunk hivatkozni. Ezek az egyenletek az alapállapotú CC gradiens elmélet lambdaegyenleteinek gerjesztett állapotú megfelelői, amelyek itt is biztosítják, hogy csak perturbációtól független egyenleteket kell megoldanunk az első deriváltak számításához.

A zéta-egyenletek megoldása után a gerjesztett állapotú teljes energia deriváltja egyx perturbáció szerint a

$$\frac{\mathrm{d}\tilde{E}_x}{\mathrm{d}x} = \langle 0|\hat{L}\left[\mathrm{e}^{-\hat{T}}\frac{\mathrm{d}\hat{H}}{\mathrm{d}x}\mathrm{e}^{\hat{T}},\hat{R}\right]|0\rangle + \langle 0|(1+\hat{Z})\mathrm{e}^{-\hat{T}}\frac{\mathrm{d}\hat{H}}{\mathrm{d}x}\mathrm{e}^{\hat{T}}|0\rangle \qquad (4.12)$$

kifejezéssel adható meg. Az első deriváltak számítása itt is nagy mértékben egyszerűsíthető, ha sűrűségmátrixokat vezetünk be. Például az egyrészecske sűrűségmátrixot a

$$D_{pq} = \langle 0|\hat{L}\left[e^{-\hat{T}}\{p^{+}q^{-}\}e^{\hat{T}},\hat{R}\right]|0\rangle + \langle 0|(1+\hat{Z})e^{-\hat{T}}\{p^{+}q^{-}\}e^{\hat{T}}|0\rangle \quad (4.13)$$

képlettel definiálhatjuk, és hasonló kifejezés vonatkozik a kételektron sűrűségmátrixra is. Ezek bevezetése után a gradiens számítása a 3.7. egyenlet szerint, a 3.2.1. részeben felvázolt módon történik.

A válasz elmélet átmeneti momentumok meghatározásához is támpontot ad. Az alapállapotból gerjesztett állapotba történő átmenetek valószínűségét

4.3. Implementáció

a 4.1. lineáris válaszfüggvény reziduumának segítségével kaphatjuk meg [337]. Belátható, hogy az átmeneti momentumok meghatározásához a

$$\langle 0|(1+\hat{\Lambda}) \left[\left[e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}}, a_{1}^{+} i_{1}^{-} a_{2}^{+} i_{2}^{-} \dots a_{k}^{+} i_{k}^{-} \right], \hat{R} \right] |0\rangle +$$

$$\langle 0|\hat{M} \left[e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}}, a_{1}^{+} i_{1}^{-} a_{2}^{+} i_{2}^{-} \dots a_{k}^{+} i_{k}^{-} \right] |0\rangle + \omega \mu_{i_{1}i_{2}\dots i_{k}}^{a_{1}a_{2}\dots a_{k}} = 0 \quad (k = 1, \dots, n)$$

$$\langle 0|\hat{M} \left[e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}}, a_{1}^{+} i_{1}^{-} a_{2}^{+} i_{2}^{-} \dots a_{k}^{+} i_{k}^{-} \right] |0\rangle + \omega \mu_{i_{1}i_{2}\dots i_{k}}^{a_{1}a_{2}\dots a_{k}} = 0 \quad (k = 1, \dots, n)$$

perturbációfüggetlen egyenleteket kell megoldanunk, ahol \hat{M} a $\hat{\Lambda}$ operátorral azonos szerkezetű operátor $\mu_{i_1i_2...i_k}^{a_1a_2...a_k}$ együtthatókkal. Az egyenletek megoldása után a bal oldali

$$\rho_{pq}^{o \to x} = \langle 0 | (1 + \hat{\Lambda}) \left[e^{-\hat{T}} \{ p^+ q^- \} e^{\hat{T}}, \hat{R} \right] | 0 \rangle + \langle 0 | \hat{M} e^{-\hat{T}} \{ p^+ q^- \} e^{\hat{T}} | 0 \rangle$$
(4.15)

és a jobb oldali

$$\rho_{pq}^{x \to o} = \langle 0 | \hat{L} e^{-\hat{T}} \{ p^+ q^- \} e^{\hat{T}} | 0 \rangle$$
(4.16)

átmeneti sűrűségmátrixokat építjük fel, és az átmeneti momentumot az

$$S^{o \to x} = \frac{1}{2} \left(\operatorname{Tr}(\rho^{o \to x} \hat{A}) \operatorname{Tr}(\rho^{x \to o} \hat{X}) + (\operatorname{Tr}(\rho^{o \to x} \hat{X}) \operatorname{Tr}(\rho^{x \to o} \hat{A}))^* \right)$$
(4.17)

egyenlőség szerint számítjuk tetszőleges \hat{A} és \hat{X} operátorokra. Fontos tulajdonsága a fenti átmeneti momentumoknak, hogy – hasonlóan a gerjesztési energiákhoz – intenzívek [336], ellentétben az EOM-CC elmélet alapján levezetett átmeneti momentumokkal [182]. Az LR-CC és az EOM-CC kifejezések csak az egzakt határesetben ekvivalensek egymással.

A eddigiekben megadott kifejezések SR CC módszerekre vonatkoztak, de a CC lineáris válasz elmélet eredményei könnyen adaptálhatók SRMRCC-típusú hullámfüggvényekre. Beláttuk, hogy a válasz elmélet levezetései igazak az SRMRCC módszerre is, ha az \hat{R} , \hat{L} , \hat{Z} és \hat{M} operátorokban az SRMRCC klaszteroperátorral megegyező gerjesztéseket alkalmazunk. Ekkor az SRMRCC gerjesztési energiák és átmeneti momentumok is megőrzik a megfelelő SR CC mennyiségek kedvező intenzív tulajdonságát.

4.3. Implementáció

Az LR-CC gerjesztési energiáknak, gerjesztett állapotok elsőrendű tulajdonságainak és átmeneti momentumoknak az implementálása az automatizált technikáinkkal nem nehéz feladat, ha már első és második deriváltak rendelkezésre állnak az alapállapotokra.

4. fejezet: Gerjesztett állapotok számítása CC és CI módszerekkel

Feladatunk tehát a 4.2., 4.6., 4.11., 4.13., 4.14., 4.15., 4.16. egyenletek implementálása. Mivel az újonnan bevezetett \hat{R} , \hat{L} , \hat{Z} és \hat{M} operátorok hasonló szerkezetűek, mint a \hat{T} és a $\hat{\Lambda}$ operátorok, illetve ezek deriváltjai, az új operátorokat is kezelhetjük stringek segítségével, felhasználva a meglévő infrastruktúrát. Ez a megállapítás igaz az új operátorok amplitúdóit tartalmazó intermedierekre is. Emellett további hasonlóságokat is felfedezhetünk az alapés a gerjesztett állapotok egyenletei között. Első pillantásra úgy tűnik, hogy több új típusú mátrixelem is megjelenik az egyenletekben. Azonban az összes ilyen tag nagyon hasonló az alapállapot energiaderiváltjainak egyenleteiben szereplő valamelyik mátrixelemhez. Az új egyenletek programozása csak a CC gradiens és Hesse-mátrix kód átszervezését igényli. Különösebb figyelmet csak az intermedierek optimális tárolása és az újfajta amplitúdók eltérő térbeli szimmetriája igényel.

Az LR/EOM-CC mátrix (4.2. egyenlet bal oldala) szerkezete megegyezik a 3.22. perturbált amplitúdó egyenletek második tagjának szerkezetével. Következésképpen ezt a mátrixelemet könnyen kiszámíthatjuk, ha a klaszteramplitúdók deriváltjait az r együtthatókkal helyettesítjük. A 4.6. bal oldali sajátérték-egyenlet bal oldala a CC gradiens elmélet 3.3. lambda-egyenletével rokon. Ezért az egyenletet egyszerűen megoldhatjuk, ha $(1 + \Lambda)$ -t az L operátorra cseréljük, és kivonunk ω
 $l_{i_1i_2\ldots i_k}^{a_1a_2\ldots a_k}$ -t a mátrixelemből. Vegyük észre, hogy a bal oldali sajátérték-egyenletet valójában lineáris egyenletrendszerként célszerű megoldani, hiszen az ω gerjesztési energia már ismert. A 4.11. zéta-egyenletek első tagja nagyon hasonlít a 3.23. perturbált lambda-egyenletek harmadik tagjára. Itt az \hat{L} és \hat{R} operátorokat az $1 + \hat{\Lambda}$ és a derivált \hat{T} operátorok helyére kell illeszteni. Ugyanez az állítás vonatkozik a 4.13. LR-CC sűrűségmátrix első tagjára, amely a 3.25. derivált sűrűségmátrix második tagjából vezethető le az előbbi módosítással. A második mátrixelem az LR-CC sűrűségmátrix kifejezésében megfelel az alapállapot 3.5. CC sűrűségmátrixának, ha a Λ operátort Z-ra cseréljük. A 4.14. egyenletek és az átmeneti sűrűségmátrixok a zéta-egyenletekre, illetve az LR-CC sűrűségmátrixokra emlékeztetnek, és így könnyen implementálhatók az utóbbiak módosításával.

Amint a 3.3.2. részben rámutattunk, magasabb rendű CC energiák deriváltjainak számolásánál az intermedierek tárolása alapvető kérdés. Ezt szem előtt tartva, egy gerjesztett állapot gradiens számolását a következő séma szerint végezzük. Először megoldjuk az 1.5. CC amplitúdó egyenleteket az alapállapotra és elmentjük az intermediereket, amelyeket a későbbiekben ismét felhasználunk. Következő lépésben megoldjuk a 4.2. jobb, majd a 4.6. bal oldali sajátérték-egyenleteket, és felépítjük a 4.11. valamint a 4.13. egyenlet első tagját. Ezek azok a mátrixelemek, amelyekben szerepelnek az l és r koefficiensek, ezért ezeket az együtthatókat és az őket tartalmazó intermediereket kitöröljük. Ezt követően a zéta-egyenletek megoldása és a 4.13. sűrűségmát-

4.3. Implementáció

rixok kiszámítása történik. A pályarelaxáció járulékának meghatározása, az effektív AO sűrűségmátrixok felépítése és a gradiensek számítása a 3.2.2. részben leírtak szerint történik az ACES II [287] és a COLUMBUS [289] programok közreműködésével.

Az átmeneti momentumok számítása kissé bonyolultabb. Ebben az esetben az 1.5. CC amplitúdó egyenletek, a 3.3. lambda-egyenletek és a 4.2. jobb oldali sajátérték-egyenletek megoldását határozzuk meg elsőnek. Azután a 4.14. valamint a 4.15. egyenletek első tagját számítjuk. Mivel a továbbiakban nincs szükség a λ amplitúdókra, a jobb oldali sajátvektorokra és az ilyen mennyiségeket tartalmazó intermedierekre, kitöröljük ezeket. A nyomon következő lépésben a 4.6. bal oldali sajátérték-egyenleteket oldjuk meg, majd a 4.16. jobb oldali átmenti sűrűségmátrixot építjük fel. Ezt követően az l koefficiensek és a tőlük függő intermedierek törölhetők. Végül megoldjuk a 4.14. egyenleteket és a 4.15. bal oldali átmenti sűrűségmátrix fennmaradó tagjait számítjuk ki. Az átmeneti momentumok számítása a 4.17. egyenletnek megfelelően, az átmeneti sűrűségmátrixok és az adott integrálok kontrakciójával történik.

A nem hermitikus sajátérték-probléma megoldására egy módosított Davidson-típusú algoritmust alkalmaztunk [342] az általunk korábban kifejlesztett diagonalizálási technikával kombinálva [97], amely lehetővé teszi igen nagy mátrixok sajátérték-egyenletének kezelését is. Azt is érdemes megemlíteni, hogy gerjesztett állapotokra is az 1.6. részben ismertetett részlegesen spinadaptált formalizmust használjuk. Ennek segítségével egy zárthéjú rendszerre a szingulett és triplett állapotokat (szigorúan véve azokat az állapotokat, amelyek az időtükrözésre nézve szimmetrikusak, illetve antiszimmetrikusak) külön tudjuk kezelni.

Amint azt említettük, CI gerjesztett állapotú gradienseket triviálisan számolhatunk az alapállapotra kifejlesztett infrastruktúrával. A CI átmeneti momentumok implementálása sem okoz különösebb nehézséget, mivel mindössze a CI átmeneti sűrűségmátrixok felépítésére van szükségünk. Ezeket egyszerűen megkapjuk, ha CI sűrűségmátrixok 3.12. definíciójában az egyik \hat{C} operátort a megfelelő gerjesztett állapothoz tartozó operátorra cseréljük. Megjegyezzük, hogy ez a stratégia konzisztens a válasz elmélettel [341], és alkalmazható mind alapból gerjesztett, mind gerjesztettből gerjesztett állapotba történő átmenetekre, ellentétben a CC elmélettel, amely kvadratikus válaszfüggvények felépítését igényli az utóbbi típusú átmenetekhez [343].

4. fejezet: Gerjesztett állapotok számítása CC és CI módszerekkel

4.4. Alkalmazások

86

A kifejlesztett LR-CC és CI programok első alkalmazásaként gerjesztett állapotok tulajdonságainak konvergenciáját vizsgáltuk a korreláció szintjével. Több kisebb rendszer vertikális és adiabatikus gerjesztési energiáját, átmeneti momentumát, gerjesztett állapotú egyensúlyi geometriáját és dipólusmomentumát határoztuk meg. Tesztszámításaink tanulságait az NH₂ gyök első gerjesztett (²A₁) állapotának példáján mutatjuk be, amely a kvantumkémia egyik népszerű tesztrendszere [2, 3, 98, 291, 318]. A molekula alap- és első gerjesztett állapotában nem erős a statikus korreláció, ezért leírható SR módszerekkel, illetve az ezekre épülő lineáris válaszfüggvényekkel.

A következőkben az 1.2. alfejezetben bevezetett egyszerűsített jelölés általánosítását alkalmazzuk LR-CC módszerekre. Így LR-CC(n)-nel fogjuk jelölni azt a módszert, amelyet a lineáris válasz elmélet CC(n) hullámfüggvényre való alkalmazásával kaptunk. Például az LR-CC(2) ekvivalens az LR-CCSD-vel, LR-CC(3) azonos az LR-CCSDT-vel, s.í.t. Szintén használni fogjuk az LR-SRMRCC rövidítést is, amely arra az LR-CC közelítésre vonatkozik, amelyet a lineáris válasz elmélet SRMRCC módszerre való alkalmazásával vezettünk le.

Az említett tulajdonságokat kiszámítottuk minden SR (LR-)CC és CI módszerrel egészen az FCI-ig, valamint az (LR-)SRMRCCSD és MRCISD közelítésekkel. Számításainkban a Dunning-féle aug-cc-pVDZ [214, 344] bázist használtuk, és a törzselektronokat befagyasztottuk. Az SR CC és CI módszerek esetében ROHF számításokból vettük a pályákat. Multireferencia számolásoknál egy nyolc pályából és hét elektronból álló CAS-t használtunk, amely a 2-5a₁ 1-3b₂ 1b₁ pályákat tartalmazta. Az MO-kat a fenti aktív térrel végzett MCSCF számításból vettük. Azért, hogy konzisztensek legyünk a válasz elmélettel az LR-SRMRCC számításokban a pályákat mindig az alapállapotra optimáltuk. Ezzel szemben MRCI módszerek esetében a geometriákat és a dipólusmomentumokat mindig az adott állapotra optimált MCSCF MO-kkal számoltuk, míg a vertikális gerjesztési energiák és az átmeneti momentumok meghatározása az állapotokra átlagolt (state-averaged) MCSCF pályákkal történt, az alap- és a gerjesztett állapot súlya azonos volt az MCSCF számításokban. A SRMRCC, illetve LR-SRMRCC esetében az $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (3a_1)^2 (1b_2)^2 (1b_1)^1$ determináns töltötte be a Fermi-vákuum szerepét.

A vertikális gerjesztési energiákat és az átmeneti momentumokat az alapállapotra FCI-vel optimált geometriánál [$R_e = 1.03839$ Å, \langle (HNH) = 102.275°] határoztuk meg. Az átmeneti momentumokat a koordináta reprezentáción alapuló közelítésben (dipole length approximation) számítottuk ki, azaz a 4.17 kifejezésben mind az \hat{A} , mind az \hat{X} a dipólusmomentum operátor volt.

Eredményeinket a 4.1. táblázatban foglaltuk össze. Az SR CC módsze-

4.4. Alkalmazások

4.1. táblázat. Egyensúlyi kötéstávolságok (R_e), kötésszögek [\langle (HNH)], dipólusmomentumok (μ_e), adiabatikus (ω_a) és vertikális (ω_v) gerjesztési energiák és átmeneti momentumok (θ) az NH₂ gyök első gerjesztett (²A₁) állapotára aug-cc-pVDZ bázisban. A távolságok Å-ben, a szögek fokban, a gerjesztési energiák eV-ban, a dipólus- és átmeneti momentumok atomi egységben vannak feltüntetve.

| Módszer | R_e | $\langle (HNH)$ | μ_e | ω_a | ω_v | heta |
|-------------|---------|-----------------|---------|------------|------------|---------|
| LR-CCSD | 1.00628 | 143.570 | 0.27028 | 1.434 | 2.201 | 0.03398 |
| LR-CCSDT | 1.00770 | 144.046 | 0.26462 | 1.431 | 2.199 | 0.03319 |
| LR-CCSDTQ | 1.00786 | 144.103 | 0.26444 | 1.432 | 2.199 | 0.03313 |
| LR-CCSDTQP | 1.00786 | 144.105 | 0.26446 | 1.432 | 2.199 | 0.03313 |
| LR-CC(6) | 1.00787 | 144.105 | 0.26446 | 1.432 | 2.199 | 0.03313 |
| CISD | 0.99459 | 143.234 | 0.27969 | 3.966 | 4.774 | 0.03007 |
| CISDT | 1.00448 | 144.002 | 0.26817 | 1.476 | 2.256 | 0.03352 |
| CISDTQ | 1.00683 | 144.037 | 0.26523 | 1.478 | 2.248 | 0.03300 |
| CISDTQP | 1.00779 | 144.100 | 0.26452 | 1.432 | 2.200 | 0.03313 |
| CI(6) | 1.00786 | 144.104 | 0.26446 | 1.432 | 2.199 | 0.03313 |
| LR-SRMRCCSD | 1.00768 | 144.381 | 0.26658 | 1.444 | 2.221 | 0.03304 |
| MRCISD | 1.00742 | 144.417 | 0.26704 | 1.470 | 2.220 | 0.03473 |
| FCI | 1.00787 | 144.105 | 0.26446 | 1.432 | 2.199 | 0.03313 |

rek konvergenciáját illetően megállapíthatjuk, hogy hasonló tendenciák érvényesülnek, mint az alapállapotú kötéshosszakra, elsőrendű tulajdonságokra és harmonikus rezgési frekvenciákra. A vizsgált tulajdonságok konvergenciája monoton, ez alól csak a dipólusmomentumok és adiabatikus gerjesztési energiák képeznek kivételt, amelyek enyhén oszcillálnak. Az (LR-)CC(n) módszerek hibája az FCI-hez képest most is durván egy nagyságrenddel csökken a hierarchia n-1. tagjához képest. A magasabb gerjesztések növelik a kötéstávolságot, de csökkentik a dipólusmomentumok, a gerjesztési energiák és az átmeneti momentumok értékét. Érdekes megfigvelni, hogy a kötésszögek nőnek a gerjesztési szinttel, míg ennek ellenkezője igaz az alapállapotra (vö. 3.2. táblázat). Minden vizsgált tulajdonság gyakorlatilag konvergál, ha az ötszörös gerjesztéseket is figyelembe vesszük, de a hiba már a CCSDTQ szinten elhanyagolható. A kötéshosszak, kötésszögek és dipólusmomentumok abszolút hibája rendre a 0.002-0.003, 0.0002-0.0003, 0.00001-0.00002 Å, 0.2-0.5, 0.02-0.06, 0.02 fok és 0.006-0.008, 0.0002-0.0004, 0.00002 a.u. tartományba esik az LR-CCSD, LR-CCSDT és LR-CCSDTQ módszerekkel. Az eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy még erre az egyszerű rendszerre is legalább

88

4. fejezet: Gerjesztett állapotok számítása CC és CI módszerekkel

háromszoros gerjesztések kellenek, ha 0.001 Á-ös, illetve 0.1 fokos pontosságot szeretnénk elérni a kötéshosszakra, illetve kötésszögekre. Az alap- és a gerjesztett állapot leírása kiegyensúlyozott, a geometriák és dipólusmomentumok hibája azonos nagyságrendbe esik a két állapotra (vö. 3.2. táblázat). Ezt a következtetést az átmeneti tulajdonságok gyors konvergenciája is megerősíti. Az átmeneti momentumok gyakorlatilag a háromszoros gerjesztésekkel konvergálnak, míg FCI-minőségű gerjesztési energiákat kapunk már az LR-CCSD szinten is.

Ahogy azt elvárjuk, az SR CI sorozat konvergenciája – különösen a gerjesztett állapotokra – lassabb, mint a CC módszereké. A CI(n) közelítés hibája nagyjából összemérhető, de legtöbb esetben valamivel még nagyobb is, mint az LR-CC(n-1) modellé. A gerjesztett állapotú tulajdonságok konvergenciája az alapállapotúakhoz képest is lassabb. Alapállapotban a különböző tulajdonságok hibája hozzávetőleg egy kettes faktorral csökken, ha növeljük a gerjesztési szintet (3.2. táblázat), gerjesztett állapotokra ez a faktor még kisebb, és a hiba csak az ötszörös gerjesztésekkel csökken számottevően. Szembetűnő a CI gerjesztési energiák jelentős hibája, ami az alap- és gerjesztett állapotok eltérő minőségű leírásának a következménye.

Az SRMRCC módszer nem annyira kiegyensúlyozott, mint az SR CC modellek. Azt találtuk, hogy az alapállapotra az SRMRCCSD eredményei valamivel jobbak, mint amit a CCSDT módszer szolgáltat. Ezzel szemben gerjesztett állapotokra az LR-SRMRCCSD értékek hibája akár egy nagyságrenddel is nagyobb lehet bizonyos mennyiségekre, mint az alapállapotú SRMRCCSD eredményeké. Így például az LR-SRMRCCSD geometriák és dipólusmomentumok az LR-CCSD és LR-CCSDT értékek közé esnek. Bár az LR-SRMRCCSD átmeneti momentumok meglehetősen pontosak, a gerjesztési energiák nagy hibája a módszer kiegyensúlyozatlanságára enged következtetni. Fontos azt is megfigyelni, hogy az LR-SRMRCCSD közelítés nem ad lényegesen jobb eredményeket, mint az MRCISD. Az LR-SRMRCCSD kötéshosszak, adiabatikus gerjesztési energiák és átmeneti momentumok jobbak, de a többi vizsgált tulajdonságban nincs lényeges különbség. Mindent egybevetve, eredményeink azt mutatják, hogy az egyszeres és kétszeres gerjesztéseket alkalmazó MR módszerek – legalábbis nem multikonfigurációs alapállapottal rendelkező rendszerek esetén – nem adnak jobb eredményeket, mint a háromszoros vagy magasabb gerjesztéseket alkalmazó SR CC közelítések. Ezért ez utóbbiak használata javasolt, ha nagy pontosságú eredményekre van szükségünk.

5. fejezet

Perturbatív CC módszerek

5.1. Bevezető megjegyzések

Az előző fejezetekben láthattuk és számos más tanulmány is bizonyítja [11, 12, 16–18, 21–25, 31, 34, 35, 38, 40, 41, 97, 104, 345–372], hogy molekuláris tulajdonságok nagy pontosságú számításához a magasabb, általában a négyszeres gerjesztések figyelembevétele szükséges. Így például minden elméleti kémiai modellnek, amely 1 kJ/mol-os vagy nagyobb pontosságra törekszik termokémiai mennyiségekre nem szabad figyelmen kívül hagynia a magasabb gerjesztéseket. Hasonlóan, a négyszeres gerjesztések alapvető fontosságúak, ha 0.001 Å-ös vagy nagyobb pontosságú kötéshosszakat vagy közel spektroszkópiai pontosságú (~1 cm⁻¹) rezgési frekvenciákat szeretnénk kapni. A magasrendű CC módszerek számításigénye azonban meredeken skálázódik a betöltött és virtuális pályák számával, ami erősen korlátozza a vizsgálható rendszerek méretét. Következésképpen kívánatos lenne a módszerek skálázódását csökkenteni valamilyen közelítések bevezetésével a pontosság megőrzése mellett. Ezt legegyszerűbben perturbatív közelítések kidolgozásával érhetjük el.

Az irodalomban számos CC módszer ismert, amely valamely magasabb, leggyakrabban csak a legmagasabb gerjesztéseket csak perturbatívan kezeli. Az ilyen közelítő módszerek fejlesztését Paldus, Čížek és Shavitt [373] kezdeményezte, amit Bartlett és munkatársai [49, 54, 71, 101, 259, 374–385] és sokan mások [109, 305, 326, 386–403] követtek. A perturbatív közelítő módszerek két alapvető csoportba sorolhatók: iteratív és nem iteratív módszerek.

Az egyik legegyszerűbb, a háromszoros gerjesztések hatását közelítő nem iteratív módszer a CCSD+T(4) modell, amely a háromszoros gerjesztések legalacsonyabb rendű járulékát a megfelelő negyedrendű MP kifejezéssel számítja, és ezzel korrigálja a CCSD energiát [375]. Az Urban-féle CCSD[T] [más néven CCSD+T(CCSD)] modell csak annyiban különbözik a CCSD+T(4) közelítéstől, hogy a másodrendű klaszteramplitúdók helyett a konvergált CCSD amp-

litúdókat alkalmazza a negyedrendű korrekcióban [376]. Ez a módszer volt az előfutára a jól ismert CCSD(T) közelítésnek [259, 388], ami a leghatékonyabb nem iteratív, háromszoros gerjesztéseket kezelő modell. Ezt a módszert, amelyben a CCSD[T] energia egy ötödrendű taggal egészül ki, eredetileg Raghavachari és munkatársai vezették be kanonikus HF referencia determinánsra [388]. Később kiterjesztették tetszőleges referenciákra [259, 380, 391, 404], és számos más ötöd- és magasabb rendű korrekciót is javasoltak [379, 383, 384, 392]. Perturbatív közelítéseket a CCD [387], spinadaptált CC [389, 390, 393], kvadratikus CC [405, 406] valamint a Brueckner-pályákon alapuló CC [406–408] módszerekhez is javasoltak.

Az iteratív módszerek között a CCSDT-n (n=1a, 1b, 2, 3, 4) [49, 50, 376, 377] és a CC3 [326] közelítések a legnépszerűbbek. A Bartlett és munkatársai által bevezetett CCSDT-n módszercsalád hierarchikusan közelíti a teljes CCSDT modellt. A legegyszerűbb CCSDT-1a közelítés a CCSDT egyenletek háromszoros gerjesztéseket tartalmazó legalacsonyabb rendű tagjait tartja meg, míg a legbonyolultabb CCSDT-3 modellben csak az egyenletek legszámításigényesebb tagjait hagyjuk el. A Jørgensen és munkatársai által kidolgozott CC3 közelítést, amely nagyon hasonló a CCSDT-1b-hez, molekuláris tulajdonságok számítására tervezték.

A magasabb gerjesztéseket tekintve meg kell jegyeznünk, hogy a négyszeres gerjesztések közelítésének lehetőségeit már korábban is többen vizsgálták. [5, 20, 109, 378, 379, 385, 401, 409–411]. Kucharski és Bartlett vezette be a CCSDTQ-1 és CCSDT[Q] módszereket [385, 412], amelyek a megfelelő közelítő CCSDT modellek kiterjesztései. A módszerek skálázódását később sikeresen csökkentették egy faktorizációs közelítéssel [385], és az ötszörös gerjesztések perturbatív kezelésére is tettek egy kísérletet [54]. Hirata és munkatársai az EOM-CC módszeren alapuló hierarchikus perturbatív CC közelítő módszereket dolgoztak ki és implementáltak egy determinánsalapú FCI kódba [101]. Későbbi publikációban a hierarchia hatékony implementációját is bemutatták négyszeres gerjesztésekig [109].

Ebben a fejezetben megvizsgáljuk, hogy miként lehet a legnépszerűbb perturbatív CC módszereket, mint a CCSD[T], CCSD(T), CCSDT-*n* és CC3 közelítések, tetszőlegesen magas gerjesztésekre általánosítani. Bemutatunk egy CC hullámfüggvényeken alapuló perturbációszámítást, amely lehetővé teszi perturbatív korrekciók levezetését tetszőleges CC energiákhoz. Ennek segítségével számos új módszert vezetünk be kanonikus HF referencia determinánsok esetére, de tárgyaljuk a kiterjesztésüket általánosabb referenciákra is. Mivel a gerjesztési szint növelésével a perturbatív módszerek bonyolultsága is nő, látni fogjuk, hogy a módszerek implementálása itt is automatizált technikákat igényel. A kidolgozott közelítéseket, implementációjukat és alkalmazásaikat elsősorban a gyakorlati szempontból legfontosabb, négyszeres gerjesztések pél-

5.2. Elmélet

dáján mutatjuk be. Nem tárgyaljuk a kifejlesztett modellek számos további alkalmazását [5, 10, 24, 25, 34, 35, 37–41]

5.2. Elmélet

5.2.1. Perturbációszámítás CC hullámfüggvényekkel

Minden perturbációs elméletben a Hamilton-operátort általában két részre osztják,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V},\tag{5.1}$$

ahol \hat{H}_0 a nulladrendű Hamilton-operátort és \hat{V} a perturbációs operátort jelöli. Az energia valamint a \hat{T} és a $\hat{\Lambda}$ operátor felbontható a perturbáció rendje szerint, amit szögletes zárójelben adunk meg:

$$E = E^{[0]} + E^{[1]} + E^{[2]} + \dots$$
(5.2)

$$\hat{T} = \hat{T}^{[0]} + \hat{T}^{[1]} + \hat{T}^{[2]} + \dots$$
(5.3)

$$\hat{\Lambda} = \hat{\Lambda}^{[0]} + \hat{\Lambda}^{[1]} + \hat{\Lambda}^{[2]} + \dots$$
(5.4)

Helyettesítsük az energia és a klaszteroperátor fenti kifejtését az effektív Hamilton-operátor kifejezésébe. Ekkor az operátor szintén felírható egy perturbációs sor formájában, ha az azonos rendű tagokat összegyűjtjük:

$$\hat{\mathcal{H}} = e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} = \hat{\mathcal{H}}^{[0]} + \hat{\mathcal{H}}^{[1]} + \hat{\mathcal{H}}^{[2]} + \dots$$
(5.5)

Ha elvégezzük a levezetést, azt kapjuk, hogy a nulladrendű effektív Hamilton-operátor maga a \hat{H}_0 , az elsőrendű tagot a

$$\hat{\mathcal{H}}^{[1]} = \left[\hat{H}_0, \hat{T}^{[1]}\right] + \hat{V}$$
(5.6)

egyenlet adja meg, míg a másodrendű tagot a

$$\hat{\mathcal{H}}^{[2]} = \left[\hat{H}_0, \hat{T}^{[2]}\right] + \left[\hat{V}, \hat{T}^{[1]}\right]$$
(5.7)

összefüggés definiálja. Általános alakban pedig az *n*-edrendű Hamilton-operátor:

$$\hat{\mathcal{H}}^{[n]} = \left[\hat{H}_0, \hat{T}^{[n]}\right] + \left[\hat{V}, \hat{T}^{[n-1]}\right] + \left[\left[\hat{V}, \hat{T}^{[1]}\right], \hat{T}^{[n-2]}\right] + \dots$$
(5.8)

Az *n*-edrendű klaszter
amplitúdókra úgy vezethetünk le egyenleteket, ha a CC egyenletek
be a teljes effektív Hamilton-operátor helyett $\hat{\mathcal{H}}^{[n]}$ -t helyettes
ítjük:

$$\langle \Psi^{a_1 a_2 \dots}_{i_1 i_2 \dots} | \hat{\mathcal{H}}^{[n]} | 0 \rangle = 0.$$

$$(5.9)$$

A különböző rendű λ amplitúdók meghatározásához az energia valamint a \hat{T} és $\hat{\Lambda}$ operátorok perturbációs sorát helyettesítsük be a 3.3. egyenletbe, és ismét gyűjtsük össze az azonos rendű tagokat! Így az *n*-edrendű λ amplitúdók a

$$\langle 0|\hat{\mathcal{H}}^{[n]} + \hat{\Lambda}^{[n]}(\hat{\mathcal{H}}^{[0]} - E^{[0]}) + \hat{\Lambda}^{[n-1]}(\hat{\mathcal{H}}^{[1]} - E^{[1]}) + \dots |\Psi^{a_1 a_2 \dots a_k}_{i_1 i_2 \dots i_k}\rangle = 0 \quad (5.10)$$

egyenletből adódnak.

A CC energiához többféleképpen vezethetünk le perturbációs korrekciókat. Az első közelítés, amit vizsgálunk, az *n*-edrendű energián alapul, amit megkaphatunk, ha a CC energiakifejezésben az effektív Hamilton-operátort $\hat{\mathcal{H}}^{[n]}$ -re cseréljük:

$$E^{[n]} = \langle 0 | \hat{\mathcal{H}}^{[n]} | 0 \rangle = \langle 0 | \left[\hat{V}, \hat{T}_2^{[n-1]} \right] + \left[\left[\hat{V}, \hat{T}_1^{[2]} \right], \hat{T}_1^{[n-3]} \right] + \dots | 0 \rangle.$$
 (5.11)

Vegyük észre, hogy az energia csak az egyszeres és kétszeres gerjesztések amplitúdóitól függ. Ha a CC(m) energiához szeretnénk korrekciót levezetni az m + 1-szeres gerjesztések perturbatív figyelembevételére, kiszámítjuk a legalacsonyabb rendű \hat{T}_{m+1} operátort az 5.9. egyenlet segítségével, majd $E^{[n]}$ -et a legkisebb olyan *n*-re, ami esetében \hat{T}_{m+1} járulékot ad az *n*-edrendű energiához. $E^{[n]}$ kifejezésében a perturbatív egyszeres, kétszeres, ..., *m*-szeres klaszteramplitúdók helyett a konvergált CC(m) amplitúdókat használjuk.

A másik stratégia a Löwdin-féle particionálási technikán alapul [395, 396, 413]. Löwdin szerint egy **H** mátrix sajátértéke formálisan felírható a megfelelő sajátvektor bizonyos elemeinek a funkcionáljaként. Osszuk a teret P és Q alterekre, ekkor az E sajátérték az

$$E = \left[\mathbf{c}_P \ \mathbf{H}_{PP} \ \mathbf{c}_P + \mathbf{c}_P \ \mathbf{H}_{PQ} \left(E - \mathbf{H}_{QQ} \right)^{-1} \mathbf{H}_{QP} \ \mathbf{c}_P \right] / \mathbf{c}_P \ \mathbf{c}_P$$
(5.12)

kifejezéssel számítható, ahol \mathbf{c}_P a \mathbf{c} sajátvektor P térre való projekciója; \mathbf{H}_{PP} , \mathbf{H}_{PQ} , \mathbf{H}_{QP} és \mathbf{H}_{QQ} a \mathbf{H} mátrix megfelelő blokkjai. A funkcionál nem függ a sajátvektor Q térre vett projekciójától, viszont függ az sajátértéktől, így az egzakt sajátérték meghatározására nem használható, de nagyon hasznos perturbációs elméletek kidolgozásában. Például, ha a particionálási technikát az FCI mátrixra alkalmazzuk, és a P tér csak a HF determinánst tartalmazza, levezethetjük a jól ismert MBPT módszereket.

Könnyen belátható, hogy egy ilyen funkcionál nem hermitikus mátrixokra is levezethető, mindössze a fenti egyenlet minden egyes tagjában a bal oldali \mathbf{c}_P

5.2. Elmélet

vektort a mátrix bal oldali, a jobb oldalon álló \mathbf{c}_P vektort a mátrix jobb oldali sajátvektorának P térre vett projekciójával kell helyettesíteni. Alkalmazzuk a particionálási technikát a CC(n) módszer $\hat{\mathcal{H}}$ effektív Hamilton-operátorának mátrixára! Ez nem más, mint az LR/EOM-CC 4.5. bal és 4.4. jobb oldali sajátérték-egyenletekben megjelenő mátrix. Vegyük észre, hogy ennek a legalacsonyabb sajátértéke CC energia, a hozzá tartozó jobb oldali sajátvektor maga a referencia determináns, azaz $\hat{R} = 1$, a megfelelő bal oldali sajátvektor pedig $\langle 0|(1 + \hat{\Lambda})$ -nak felel meg, azaz $\hat{L} = 1 + \hat{\Lambda}$. Legyen a P tér a referencia valamint az egyszeresen, kétszeresen, ..., n-szeresen gerjesztett determinánsok által kifeszített tér, Q pedig ennek komplementere. Ha felírjuk a fenti képletet az effektív Hamilton-operátor legalacsonyabb sajátértékére, az

$$E = \langle 0|(1+\hat{\Lambda})\hat{\mathcal{H}}|0\rangle + \langle 0|\hat{\Lambda}\hat{\mathcal{H}}|Q\rangle \left[\langle Q|E - \hat{\mathcal{H}}|Q\rangle\right]^{-1} \langle Q|\hat{\mathcal{H}}|0\rangle$$
(5.13)

funkcionált kapjuk, ahol Q itt a Q térre való projekciót jelenti, és kihasználtuk a bal és jobb oldali sajátvektorok biortonormalitását. Az első tag nem más, mint a CC(n) energia (vö. 3.1. egyenlet), így a második tagot használhatjuk perturbatív korrekciók levezetéséhez. Jelöljük ezt a tagot egyszerűen ΔE -vel, és helyettesítsük be az energia és az effektív Hamilton-operátor perturbációs sorát:

$$\Delta E = \langle 0 | \hat{\Lambda} (\hat{\mathcal{H}}^{[0]} + \hat{\mathcal{H}}^{[1]} + \cdots) | Q \rangle \times$$

$$\left[\langle Q | E^{[0]} + E^{[1]} + \cdots - (\hat{\mathcal{H}}^{[0]} + \hat{\mathcal{H}}^{[1]} + \cdots) | Q \rangle \right]^{-1} \langle Q | (\hat{\mathcal{H}}^{[0]} + \hat{\mathcal{H}}^{[1]} + \cdots) | 0 \rangle.$$
(5.14)

Ez a kifejezés lehet a kiindulópontja a korrekciók levezetésének, de ehhez ismernünk kell a Hamilton-operátor partícionálását.

5.2.2. Kanonikus HF referenciaállapot

Amennyiben kanonikus HF, azaz RHF vagy UHF pályákat használunk, a nulladrendű Hamilton-operátor és a perturbáció operátora az egyszerű

$$\hat{H}_0 = \hat{F}^{aa} + \hat{F}^{ii} = \sum_a f_{aa} a^+ a^- + \sum_i f_{ii} i^+ i^-, \qquad (5.15)$$

illetve a

$$\hat{V} = \hat{V}_2 \tag{5.16}$$

formában vehető fel, ahol \hat{F}^{aa} és \hat{F}^{ii} a Fock-operátor virtuális-virtuális, illetve betöltött-betöltött blokkjainak diagonális részei, és \hat{V}_2 a normálsorrendű Hamilton-operátor kételektronos része.

Mivel a nulladrendű Hamilton-operátor diagonális, az n-edrendű klaszteramplitúdókra vonatkozó 5.9. egyenletek triviálisan megoldhatók a

$$\hat{T}_{k}^{[n]} = \hat{R}_{k} \left(\hat{\mathcal{H}}^{[n]} - [\hat{H}_{0}, \hat{T}^{[n]}] \right)$$
(5.17)

operátorral, ahol bevezettük az

$$\hat{R}_{k}(\hat{X}) = \sum_{\substack{a_{1} < a_{2} \dots < a_{k} \\ i_{1} < i_{2} \dots < i_{k}}} \frac{\langle \Psi_{i_{1}i_{2}\dots i_{k}}^{a_{1}a_{2}\dots a_{k}} | \hat{X} | 0 \rangle}{D_{i_{1}i_{2}\dots i_{k}}^{a_{1}a_{2}\dots a_{k}}} \ a_{1}^{+}i_{1}^{-}a_{2}^{+}i_{2}^{-}\dots a_{k}^{+}i_{k}^{-}$$
(5.18)

egyenlőséggel definiált \hat{R}_k rezolvens operátort [140]. Ebben a képletben $D_{i_1i_2...i_k}^{a_1a_2...a_k}$ a szokásos MBPT energianevező. Figyelembe véve a fenti, valamint az 5.6. és 5.7. egyenleteket a következő egyszerű képleteket kapjuk az első- és másod-rendű klaszteramplitúdókra:

$$\hat{T}_2^{[1]} = \hat{R}_2(\hat{V}) \tag{5.19}$$

$$\hat{T}_1^{[2]} = \hat{R}_1(\hat{V}\hat{T}_2^{[1]}) \tag{5.20}$$

$$\hat{T}_3^{[2]} = \hat{R}_3(\hat{V}\hat{T}_2^{[1]}). \tag{5.21}$$

Könnyen lehet bizonyítani, hogy általános esetben az n-szeres (n > 1) gerjesztések (n - 1)-ed rendben adnak először járulékot és

$$\hat{T}_{n}^{[n-1]} = \hat{R}_{n} (\hat{V} \hat{T}_{n-1}^{[n-2]}).$$
(5.22)

Tekintsük a perturbatív $\hat{\Lambda}$ operátorokra vonatkozó 5.10. egyenletet. Ezt szintén triviálisan megoldhatjuk kanonikus HF pályák esetén a

$$\hat{\Lambda}_{k}^{[n]} = \hat{R}_{k} \left(\hat{\mathcal{H}}^{[n]} + \hat{\Lambda}^{[n-1]} (\hat{\mathcal{H}}^{[1]} - E^{[1]}) + \dots \right)$$
(5.23)

egyenlőségnek megfelelően. Hasonlóan a klaszteroperátorokhoz a legalacsonyabb rendű $\hat{\Lambda}_2$ elsőrendű, míg az egyszeres és háromszoros gerjesztések a másodrendben adnak először járulékot:

$$\hat{\Lambda}_2^{[1]} = \hat{R}_2^{\dagger}(\hat{V}) = \hat{T}_2^{[1]\dagger} \tag{5.24}$$

$$\hat{\Lambda}_1^{[2]} = \hat{R}_1^{\dagger}(\hat{\Lambda}_2^{[1]}\hat{V}) = \hat{T}_1^{[2]\dagger}$$
(5.25)

5.2. Elmélet

$$\hat{\Lambda}_3^{[2]} = \hat{R}_3^{\dagger}(\hat{\Lambda}_2^{[1]}\hat{V}) = \hat{T}_3^{[2]\dagger}.$$
(5.26)

Erdekes megfigyelni, hogy n < 3-ra a legalacsonyabb rendű klaszter- és λ amplitúdók megegyeznek. Belátható, hogy az általános esetben a legalacsonyabb rendű $\hat{\Lambda}_n$ (n > 1) operátor n/2-ed rendű, ha n páros, (n + 1)/2-ed rendű különben. Páros n-re a

$$\hat{\Lambda}_{n}^{[n/2]} = \hat{R}_{n}^{\dagger}((\hat{\Lambda}_{n-2}^{[(n-2)/2]}\hat{V})^{\dagger}), \qquad (5.27)$$

páratlan n-re pedig a

$$\hat{\Lambda}_{n}^{[(n+1)/2]} = \hat{R}_{n}^{\dagger} ((\hat{\Lambda}_{n-2}^{[(n-1)/2]} \hat{V})^{\dagger}) + \hat{R}_{n}^{\dagger} ((\hat{\Lambda}_{n-1}^{[(n-1)/2]} \hat{V})^{\dagger})$$
(5.28)

képlet adja meg a legalacsonyabb rendű $\hat{\Lambda}_n$ -t.

Vezessünk le perturbációs korrekciókat az 5.11. egyenlet alapján! Tekintsük a CCSD módszert és kezeljük a háromszoros gerjesztéseket közelítően! Ekkor a legalacsonyabb, azaz másodrendű \hat{T}_3 klaszter $(\hat{T}_3^{[2]})$ járulékát kell kiszámítanunk a kétszeres gerjesztések amplitúdóihoz és közvetve az energiához. 5.17. és 5.8. alapján $\hat{T}_3^{[2]}$ a harmadrendű \hat{T}_2 -höz ad járulékot, amelyre a

$$\hat{T}_2^{[3]} = \hat{R}_2(\hat{V}\hat{T}_3^{[2]}) \tag{5.29}$$

egyenletet kapjuk. 5.11. alapján $\hat{T}_2^{[3]}$ a negyedrendű energiához járul hozzá:

$$E^{[4]} = \langle 0|\hat{V}\hat{T}_2^{[3]}|0\rangle = \langle 0|\hat{V}\hat{R}_2(\hat{V}\hat{T}_3^{[2]})|0\rangle = \langle 0|(T_2^{[1]})^{\dagger} \hat{V}\hat{T}_3^{[2]}|0\rangle$$
(5.30)

Ha a negyedrendű energia kifejezésében az elsőrendű $T_2^{[1]}$ -t a konvergált CCSD \hat{T}_2 -vel helyettesítjük, a CCSD[T] módszer

$$\Delta E_{\text{CCSD[T]}} = \langle 0|T_2^{\dagger} \hat{V} \hat{T}_3^{\{2\}}|0\rangle \tag{5.31}$$

korrekciós tagját kapjuk [376], ahol a kapcsos zárójel arra utal, hogy az alacsonyabb rendű perturbatív klaszteramplitúdókat a konvergáltakra cseréltük. Hasonló megfontolások alapján a CCSDT módszerhez is levezethetünk perturbatív korrekciókat a négyszeres gerjesztések figyelembevételére. A négyszeres gerjesztések először ötödrendben adnak járulékot az energiához, és az imént leírtak szerint módosított ötödrendű energia definiálja a CCSDT[Q] módszer perturbatív korrekcióját:

$$\Delta E_{\text{CCSDT}[\mathbf{Q}]} = \langle 0 | \hat{T}_2^{\dagger} \hat{V} \hat{T}_4^{\{3\}} | 0 \rangle.$$
(5.32)

Ez az eljárás egyszerűen általánosítható tetszőleges CC modellekre. Egy CC(n) módszer esetében az (n + 1)-szeres gerjesztéseket a következő módon definiált perturbatív korrekcióval vehetjük figyelembe:

- 1. Kiszámítjuk az $(n+1)\mbox{-szeres}$ gerjesztések amplitúdóit az 5.17. egyenlet szerint.
- 2. Meghatározzuk a $\hat{T}_{n+1}^{[n]}$ operátorok legalacsonyabb rendű járulékát \hat{T}_2 -höz 5.17. egymást követő alkalmazásával. Ebben és az előző lépésben a konvergált CC(n) amplitúdókkal felépített $\hat{T}_n, \hat{T}_{n-1}, \ldots, \hat{T}_1$ klasztereket használjuk $\hat{T}_n^{[n-1]}, \hat{T}_{n-1}^{[n-2]}, \ldots, \hat{T}_1^{[2]}$ helyett.
- 3. Az energiakorrekciót az 5.11. egyenlet szerint számítjuk. A $\hat{T}_2^{[1]}$ és $\hat{T}_3^{[2]}$ operátorokat a konvergált \hat{T}_2 -vel és \hat{T}_3 -mal helyettesítjük.

Ezekre a módszerekre általánosságban a CC(n)[n+1] rövidítéssel fogunk hivatkozni a továbbiakban. Ha n=2, a fenti definíció szerinti CC(n)[n+1] módszer a CCSD[T] közelítéssel ekvivalens, míg n=3 esetében visszakapjuk a CCSD[Q]modellt [385, 412].

A $T_{n+1}^{[n]}$ operátor \hat{T}_2 -höz való legalacsonyabb rendű járulékának meghatározásánál tekintetbe kell vennünk, hogy a \hat{V} operátor ± 2 -vel, ± 1 -gyel változtathatja a gerjesztési szintet vagy nem módosít azon, de ezzel együtt a perturbáció rendjét eggyel növeli. Ezért, hogy a lehető legalacsonyabb rendű \hat{T}_2 -t kapjuk a gerjesztési szintet minden lépésben a lehető legnagyobb mértékben, azaz kettővel kell csökkenteni. Ez azt jelenti, hogy az alacsonyabb klasztereket a

$$\hat{T}_{m-2} = \hat{R}_{m-2}(\hat{V}\hat{T}_m), \qquad (m \le n+1)$$
(5.33)

egyenlet szerint kell meghatároznunk. Azonban, ha n páros, n+1 páratlan, és ezért a gerjesztési szintet egyszer eggyel kell csökkenteni az \hat{R}_{m-1} operátorral. Következésképpen, ha n páratlan csak egy tagból áll a perturbatív korrekció:

$$\Delta E_{\text{CC}(n)[n+1]} = \langle 0 | \hat{T}_2^{\dagger} \hat{V} \hat{R}_4 (\hat{V} \hat{R}_6 (\dots \hat{R}_{n-1} (\hat{V} \hat{T}_{n+1}^{\{n\}}) \dots)) | 0 \rangle.$$
 (5.34)

Viszont egy páros *n*-re a képlet bonyolultabb, n/2 tagból, amik abban különböznek, hogy melyik lépésben alkalmazzuk \hat{R}_{m-1} -et:

$$\Delta E_{\rm CC(n)[n+1]} = \langle 0 | \hat{T}_2^{\dagger} \hat{V} \hat{R}_4(\hat{V} \hat{R}_6(\dots \hat{R}_n(\hat{V}\hat{T}_{n+1}^{\{n\}})\dots)) | 0 \rangle + (5.35) \\ \langle 0 | \hat{T}_2^{\dagger} \hat{V} \hat{R}_4(\hat{V} \hat{R}_6(\dots \hat{R}_{n-2}(\hat{V}\hat{R}_{n-1}(\hat{V}\hat{T}_{n+1}^{\{n\}}))\dots)) | 0 \rangle + \dots \\ \langle 0 | \hat{T}_2^{\dagger} \hat{V} \hat{R}_4(\hat{V} \hat{R}_5(\hat{V}\hat{R}_7(\dots \hat{R}_{n-1}(\hat{V}\hat{T}_{n+1}^{\{n\}})\dots))) | 0 \rangle + (0 | \hat{T}_3^{\dagger} \hat{V}\hat{R}_5(\dots \hat{R}_{n-1}(\hat{V}\hat{T}_{n+1}^{\{n\}})\dots)) | 0 \rangle.$$

Most vizsgáljuk meg, hogyan lehet az 5.14. egyenletből kiindulva perturbációs korrekciókat levezetni! Ismét az (n+1)-szeres gerjesztések legalacsonyabb rendű korrekcióját szeretnénk megkapni a CC(n) energiához. 5.14. bal oldali tényezőjében $\hat{\mathcal{H}}^{[1]}$ a legalacsonyabb rendű olyan tag, ami nullától különböző

5.2. Elmélet

járulékot ad, míg a középső mátrixelemben ez az állítás az $E^{[0]} - \hat{\mathcal{H}}^{[0]}$ különbségre igaz. A jobb oldali mátrixelemben a Q térre való projekció legalább (n + 1)-szeresen gerjesztett determinánsokra való projekciót jelent, ezért az első nem nulla járulékot a $\hat{\mathcal{H}}^{[n]}$ operátor adja. Ezek alapján a legalacsonyabb rendű korrekciót a CC(n) energiához a

$$\Delta E^{[n+1]} = \langle 0|\hat{\Lambda}\hat{V}|Q\rangle \left[\langle Q|E_0 - \hat{H}_0|Q\rangle\right]^{-1} \langle Q|\hat{\mathcal{H}}^{[n]}|0\rangle = \langle 0|\hat{\Lambda}\hat{V}\hat{T}_{n+1}^{[n]}|0\rangle \quad (5.36)$$

kifejezéssel számíthatjuk, ahol a második egyenlőségnél az 5.17. egyenletet használtuk ki.

Egy általános perturbációs korrekciót vezethetünk be közvetlenül az 5.36. egyenletre alapozva. A megfelelő módszereket általánosan a $CC(n)(n + 1)_{\Lambda}$ jelöléssel fogjuk illetni. n = 2 esetében az általános módszer a Kucharski és Bartlett [383] valamint Crawford és Stanton [397] által javasolt $CCSD(T)_{\Lambda}$ közelítéssel ekvivalens. n = 3-ra egy új módszert, a $CCSDT(Q)_{\Lambda}$ modellt kapjuk. Emellett a $CC(n)(n + 1)_{\Lambda}$ közelítések több korábban kidolgozott módszerrel is hasonlóságot mutatnak [101, 109, 379, 383, 398, 399, 401].

A $CC(n)(n + 1)_{\Lambda}$ módszerek komoly hátránya, hogy a lambda-egyenletek megoldását igénylik, amit érdemes lenne kiküszöbölni. Másrészről láttuk, hogy a legalacsonyabb rendű $\hat{\Lambda}_m$ és \hat{T}_m^{\dagger} ($m \leq 3$) operátorok egyenlőek egymással, következésképpen jó közelítésnek tűnik a $\hat{\Lambda}_m$ operátorokat \hat{T}_m^{\dagger} -ekre cserélni $m \leq 3$ -ra. Ha ezt megtesszük n = 2 esetén, a

$$\Delta E_{\text{CCSD}(\text{T})} = \Delta E_{\text{CCSD}[\text{T}]} + \langle 0 | T_1^{\dagger} \hat{V} \hat{T}_3^{\{2\}} | 0 \rangle, \qquad (5.37)$$

CCSD(T) korrekciót kapjuk vissza, míg n = 3-ra a

$$\Delta E_{\text{CCSDT}(Q)} = \Delta E_{\text{CCSDT}[Q]} + \langle 0 | \hat{T}_3^{\dagger} \hat{V} \hat{T}_4^{\{3\}} | 0 \rangle$$
(5.38)

korrekció az általunk javasolt CCSDT(Q) modellt definiálja. Magasabb gerjesztések esetén azonban problémákba ütközünk, mivel a $\hat{\Lambda}_m$ (m > 3) operátorokra már nem igaz, hogy a megfelelő klaszteroperátorok adjungáltjaival egyenlőek a legalacsonyabb rendben. Hogy elkerüljük ezt problémát, az általános CC(n)(n + 1) közelítéseket a következő szabályok definiálják:

- 1. Kiszámítjuk az (n+1)-szeres gerjesztések amplitúdóit mint a CC(n)[n+1] módszereknél.
- 2. Az 5.36. egyenletben megjelenő $\hat{\Lambda}_m$ (m > 3) operátorokat visszavezetjük $\hat{\Lambda}_m$ $(m \le 3)$ operátorokra 5.27. és 5.28. rekurzív alkalmazásával.
- 3. Az energiakorrekciót az 5.36. egyenlet szerint számítjuk. A $\hat{\Lambda}_m$ $(m \leq 3)$ operátorokat a konvergált CC(n) amplitúdókkal felépített \hat{T}_m klaszteroperátorok adjungáltjaira cseréljük.

A fenti definíció n = 3-ra és 4-re kompatibilis a CCSD(T) és CCSDT(Q)módszerekkel. Az általános energiaképlet levezetéséhez vegyük figyelembe, hogy kizárólag $\hat{\Lambda}_n$ és $\hat{\Lambda}_{n-1}$ ad járulékot az 5.36. egyenletben. 5.27. alapján egy páros *n*-re $\hat{\Lambda}_n$ -ből csak egy tag származik, az 5.35. kifejezés első tagja, míg $\hat{\Lambda}_{n-1}$ -ből több tag is levezethető, de ezek megegyeznek 5.35. fennmaradó tagjaival. Ezért páros *n*-re a CC(n)(n+1) és a CC(n)[n+1] módszerek ekvivalensek. Páratlan *n* esetében $\hat{\Lambda}_{n-1}$ -ből csak egy tag származik, ami nem más, mint az 5.34. CC(n)[n+1] korrekció; viszont $\hat{\Lambda}_n$ -ből új tagok származtathatók. Általánosságban, páratlan *n*-re (n+1)/2 tagunk lesz, és a teljes korrekciót a

$$\Delta E_{\rm CC(n)(n+1)} = \Delta E_{\rm CC(n)[n+1]} +$$

$$\langle 0|\hat{T}_{2}^{\dagger} \hat{V} \hat{R}_{4}(\hat{V} \hat{R}_{6}(\dots \hat{R}_{n-1}(\hat{V}\hat{R}_{n}(\hat{V}\hat{T}_{n+1}^{\{n\}}))\dots))|0\rangle +$$

$$\langle 0|\hat{T}_{2}^{\dagger} \hat{V} \hat{R}_{4}(\hat{V} \hat{R}_{6}(\dots \hat{R}_{n-3}(\hat{V}\hat{R}_{n-2}(\hat{V}\hat{R}_{n}(\hat{V}\hat{T}_{n+1}^{\{n\}})))\dots))|0\rangle +$$

$$\langle 0|\hat{T}_{2}^{\dagger} \hat{V} \hat{R}_{4}(\hat{V} \hat{R}_{5}(\dots \hat{R}_{n}(\hat{V}\hat{T}_{n+1}^{\{n\}})\dots))|0\rangle +$$

$$\langle 0|\hat{T}_{3}^{\dagger} \hat{V}\hat{R}_{5}(\dots \hat{R}_{n}(\hat{V}\hat{T}_{n+1}^{\{n\}})\dots))|0\rangle +$$

képlet adja meg.

Az eddigiekben nem iteratív közelítésekkel foglalkoztunk, most vizsgáljuk meg, hogy milyen feltételekkel általánosíthatók az iteratív módszerek magasabb gerjesztésekre! Iteratív modelleknél szintén a legmagasabb gerjesztések amplitúdóit közelítjük valamilyen perturbációs megfontolás alapján, de iteratívan kezeljük őket, azaz kiszámítjuk a járulékukat az alacsonyabb gerjesztések egyenleteihez, és ezeket iteratívan oldjuk meg. Az iteratív közelítések egyenletei mindig a megfelelő CC(n) módszer egyenleteiből vezethetők le bizonyos tagok elhagyásával.

A legnépszerűbb iteratív perturbatív CC modellek szintén levezethetők az előző alfejezetben bevezetett perturbációszámítás segítségével. A CCSDT-1 [49] (más néven CCSDT-1a [376]) módszer esetében – hasonlóan a CCSD[T] vagy a CCSD(T) közelítésekhez – felépítjük a legalacsonyabb rendű \hat{T}_3 klasztert 5.21. alapján, a kétszeres gerjesztések konvergált amplitúdóival. A háromszoros gerjesztések amplitúdóit azonban iteratívan kezeljük, az amplitúdókban lineáris [\hat{V}, \hat{T}_3] tagokat megtartjuk az egyszeres és kétszeres gerjesztések egyenletében. A Kucharski és Bartlett által javasolt CCSDTQ-1 módszerben [385] a négyszeres gerjesztések egyenletében tartják meg, mert a háromszoros gerjesztések egyenletében fellépő lineáris tag magasabb rendű járulékokat generál az energiához. Ha ebből a szempontból tekintjük a CCSDT-1 módszert, akkor azt láthatjuk, hogy nem teljesen kielégítő, mert a [\hat{V}, \hat{T}_3] tag az egyszeres gerjesztések kielégítő, mert a [\hat{V}, \hat{T}_3] tag az egyszeres gerjesztések kielégítő, mert a [\hat{V}, \hat{T}_3] tag az egyszeres gerjesztések egyenletében tekintjük a CCSDT-1 módszert, akkor azt láthatjuk, hogy nem teljesen kielégítő, mert a [\hat{V}, \hat{T}_3] tag az egyszeres gerjesztések egyenletében szintén magasabb rendű tagokat eredményez.

A fentiek tükrében a "-1" módszerek általánosítása nem egyértelmű. Mi

5.2. Elmélet

a következő definíciót találtuk a legkézenfekvőbbnek egy általános $\mathrm{CC}(n)\text{-}1\mathrm{a}$ modell bevezetésére:

- 1. Kiszámítjuk az *n*-szeres gerjesztések amplitúdóit mint a CC(n-1)[n] módszereknél.
- 2. Egy páratlan *n*-re mind az (n-1)-, mind az (n-2)-szeres gerjesztések egyenleteiben megengedjük a $[\hat{V}, \hat{T}_n]$, \hat{T}_n -ben lineáris tagot, míg páros *n*-re csak az (n-2)-szeres gerjesztések egyenleteiben tartjuk meg ezeket a tagokat.

Ennek a definíciónak a legfőbb előnye, hogy n = 3-ra és 4-re visszaadja a CCSDT-1, illetve a CCSDTQ-1 közelítéseket, de könnyen látható, hogy az $n \ge 4$ esetben korrekt perturbációszámítási szempontból.

A CCSDT-1a módszernél valamivel kevesebb közelítésre épül a CCSDT-1b modell [376], amelyben a háromszoros gerjesztésekből származó összes tagot megtartunk az egyszeres és kétszeres gerjesztések egyenleteiben. A nagyon hasonló CC3 közelítésben [326] az egyszeres gerjesztések amplitúdóit nulladrendű mennyiségnek tekintjük a pályarelaxációban betöltött alapvető szerepük miatt. Ezért az összes olyan tagot is megtartjuk a háromszoros gerjesztések amplitúdóinak számításakor, amelyek \hat{T}_1 -et tartalmaznak. A CCSDT-1b és CC3 módszerek általánosítása nem ütközik problémákba. Az általános CC(n)-1b közelítést úgy definiáljuk, mint a CC(n)-1a modellt, de a CC(n) módszer egyenleteihez képest semmilyen közelítést sem vezetünk be az (n-1)- és (n-2)szeres gerjesztések egyenleteiben. Hasonlóan értelmezzük az általános CCnközelítést, de az egyszeres gerjesztések amplitúdóit nulladrendűként kezeljük \hat{T}_n számításánál. Ez azt jelenti, hogy az 5.17. egyenlet szerint végezzük a számítást, de a \hat{V} operátort a

$$\hat{V}' = e^{-\hat{T}_1} \hat{V} e^{\hat{T}_1} \tag{5.40}$$

effektív perturbációs operátorral helyettesítjük. Nyilvánvaló, hogy n = 3-ra a definíció kompatibilis a CCSDT-1b és CC3 módszerekkel.

A legkevesebb elhanyagolással járó iteratív CCSDT közelítés a CCSDT-3 modell [376], amelyben kizárólag a háromszoros gerjesztések amplitúdóinak járulékát, azaz az egyetlen N^8 -nal skálázódó tagot hagyjuk el a háromszoros gerjesztések egyenleteiben, ahol N a rendszer méretére utal. Ezt a definíciót nehéz megmagyarázni perturbációszámítási szempontból, létjogosultságát sokkal inkább a számításigény csökkentése igazolja. Egy általános CC(n)-3 módszer definiálása sem egyszerű, mivel a kívánatos N^{2n+1} -es skálázódás eléréséhez nem elegendő csupán a \hat{T}_n -et tartalmazó tagokat eldobni az n-szeres gerjesztések egyenleteiből. n > 3 esetben fellépnek olyan nemlineáris tagok,

pl. $[[\hat{V}, \hat{T}_{(n+2)/2}], \hat{T}_{(n+2)/2}]$ egy páros *n*-re és $[[\hat{V}, \hat{T}_{(n+1)/2}], \hat{T}_{(n+3)/2}]$ egy páratlan *n*-re, amelyeket nem lehet a fenti skálázódással faktorizálni. Ezt figyelembe véve a CC(*n*)-3 módszerek egyenleteit úgy vezetjük le, hogy az összes N^{2n+1} -es skálázódású tagot elhagyjuk a CC(*n*) egyenletekben.

5.2.3. Nemkanonikus HF referenciaállapot

Ebben az alfejezetben az általános esetet vizsgáljuk, amikor a Fock-operátor nem diagonális. Az előző fejezetben bemutatott perturbációszámítás szükséges módosításait a nem iteratív közelítő CCSDTQ modellek példáján szemléltetjük.

Amennyiben a Fock-operátor nem diagonális, a nulladrendű Hamilton-operátort rendszerint a Fock-operátor virtuális-virtuális és betöltött-betöltött blokkjának nem diagonális tagjaival egészítik ki, amelyeket rendre \hat{F}^{ab} -vel és \hat{F}^{ij} -vel jelölünk:

$$\hat{H}_0 = \hat{F}^{aa} + \hat{F}^{ii} + \hat{F}^{ab} + \hat{F}^{ij}.$$
(5.41)

A perturbációs operátor a Fock-operátor virtuális-betöltött (\hat{F}^{ai}) és betöltöttvirtuális (\hat{F}^{ia}) blokkjait tartalmazza:

$$\hat{V} = \hat{V}_2 + \hat{F}^{ai} + \hat{F}^{ia}.$$
(5.42)

Az n-edrendű klaszter
amplitúdókat itt is az 5.9. egyenlet alapján határozzuk meg. Kihasználv
a \hat{H}_0 és \hat{V} fenti definícióját a

$$\hat{T}_{k}^{[n]} = \hat{R}_{k}([\hat{F}^{ab} + \hat{F}^{ij}, \hat{T}^{[n]}] + [\hat{V}, \hat{T}^{[n-1]}] + [[\hat{V}, \hat{T}^{[1]}], \hat{T}^{[n-2]}] + \dots), \quad (5.43)$$

összefüggést kapjuk, ami valamivel bonyolultabb, mint kanonikus HF pályákra levezetett 5.17. kifejezés. Ezeket az egyenleteket iteratívan kell megoldani, és az *n*-szeres gerjesztések amplitúdóit tárolni kell. Mivel az utóbbiak száma nagyon nagy, csak további megfontolások után tudjuk a perturbatív CC mód-szereket nemkanonikus referencia függvényekre általánosítani.

A SR CC módszerek energiája invariáns a referencia determináns betöltött, illetve virtuális spinpályáinak egymás közötti forgatására. Ha ezt kihasználjuk, mindig előállíthatunk egy olyan pályakészletet, amelyben a Fock-mátrix virtuális-virtuális és betöltött-betöltött blokkjai diagonálisak. A gyakorlati szempontból legfontosabb nemkanonikus referenciaállapot, az ROHF esetén ezt a reprezentációt már régóta ismerik, és a megfelelő pályákat szemikanonikus pályáknak nevezik [407]. Vegyük észre, hogy ebben a bázisban a Fockmátrix virtuális-betöltött és betöltött-virtuális blokkjai nem nullák, ezért a perturbációs operátort továbbra is az 5.42. egyenlőség adja meg, míg az 5.41. nulladrendű Hamilton-operátor az 5.15. kanonikus kifejezésre redukálódik.

5.2. Elmélet

A szemikanonikus reprezentációban nincs szükség iteratív egyenletek megoldására. Az *n*-edrendű klaszteramplitúdókat az 5.17. összefüggésből kapjuk, csak arra kell odafigyelni, hogy a módosított perturbációs operátornak van egyelektron része is. Ezek figyelembevételével az első- és másodrendű klaszteroperátorokra a

$$\hat{T}_2^{[1]} = \hat{R}_2(\hat{V}_2) \tag{5.44}$$

$$\hat{T}_1^{[1]} = \hat{R}_1(\hat{F}^{ai}) \tag{5.45}$$

$$\hat{T}_3^{[2]} = \hat{R}_3((\hat{V}\hat{T}_2^{[1]})_c) \tag{5.46}$$

kifejezéseket kapjuk. Nyilvánvaló, hogy a legalacsonyabb rendű kétszeres és háromszoros gerjesztések egyenletei nem változnak, de az egyszeres gerjesztések ezúttal első rendben jelentkeznek és más a definíciójuk is.

Könnyen belátható, hogy a CCSD[T] és CCSDT[Q] módszerek 5.31. és 5.32. energiakorrekciói a szemikanonikus reprezentációban is érvényesek maradnak, mindössze a \hat{V} operátor új definícióját kell a képletekbe helyettesítenünk. Ezért CCSD[T]-re egy új tag, $\langle 0|T_2^{\dagger}\hat{F}^{ai}\hat{T}_3^{\{2\}}|0\rangle$ jelenik meg, míg a CCSDT[Q] közelítésnél nincs ilyen tag.

A particionálási technikával levezetett 5.36. korrekció szintén alkalmazható szemikanonikus pályákkal, ha az új perturbációs operátort használjuk:

$$\Delta E^{[n+1]} = \langle 0|\hat{\Lambda}\hat{V}\hat{T}_{n+1}^{[n]}|0\rangle = \langle 0|\hat{\Lambda}(\hat{V}_2 + \hat{F}^{ia})\hat{T}_{n+1}^{[n]}|0\rangle.$$
(5.47)

Ebbőln=2-reés n=3-ra,a $\mathrm{CCSD}(\mathrm{T})_\Lambda$ és $\mathrm{CCSDT}(\mathrm{Q})_\Lambda$ módszerek energia-korrekcióira a

$$\Delta E_{\text{CCSD}(\text{T})_{\Lambda}} = \langle 0 | (\hat{\Lambda}_{1} + \hat{\Lambda}_{2}) (\hat{V}_{2} + \hat{F}^{ia}) \hat{T}_{3}^{\{2\}} | 0 \rangle =$$

$$\langle 0 | (\hat{\Lambda}_{1} \hat{V}_{2} + \hat{\Lambda}_{2} \hat{V}_{2} + \hat{\Lambda}_{2} \hat{F}^{ia}) \hat{T}_{3}^{\{2\}} | 0 \rangle$$
(5.48)

$$\Delta E_{\text{CCSDT}(Q)_{\Lambda}} = \langle 0 | (\hat{\Lambda}_{2} + \hat{\Lambda}_{3}) (\hat{V}_{2} + \hat{F}^{ia}) \hat{T}_{4}^{\{3\}} | 0 \rangle =$$

$$\langle 0 | (\hat{\Lambda}_{2} \hat{V}_{2} + \hat{\Lambda}_{3} \hat{V}_{2} + \hat{\Lambda}_{3} \hat{F}^{ia}) \hat{T}_{4}^{\{3\}} | 0 \rangle$$
(5.49)

összefüggéseket kapjuk.

A kanonikus reprezentációhoz hasonlóan itt is előnyös lenne a $\hat{\Lambda}$ operátorokat a \hat{T} -k adjungáltjaira cserélni. Az 5.23. egyenlet szemikanonikus pályákkal is igaz, de itt is a módosított perturbációs operátort kell alkalmaznunk. A

5. fejezet: Perturbatív CC módszerek

legalacsonyabb rendű $\hat{\Lambda}_1$ és $\hat{\Lambda}_2$ ezért megegyezik a megfelelő \hat{T} operátorok adjungáltjaival:

$$\hat{\Lambda}_2^{[1]} = \hat{R}_2^{\dagger}(\hat{V}_2) = \hat{T}_2^{[1]\dagger} \tag{5.50}$$

$$\hat{\Lambda}_{1}^{[1]} = \hat{R}_{1}^{\dagger}(\hat{F}^{ia}) = \hat{T}_{1}^{[1]\dagger}, \qquad (5.51)$$

viszont ez már nem áll fenn $\hat{\Lambda}_3$ -ra:

$$\hat{\Lambda}_{3}^{[2]} = \hat{R}_{3}^{\dagger} (\hat{\Lambda}_{2}^{[1]} \hat{V}_{2} + \hat{\Lambda}_{1}^{[1]} \hat{V}_{2} + \hat{\Lambda}_{2}^{[1]} \hat{F}^{ia}) \neq \hat{T}_{3}^{[2]\dagger}.$$
(5.52)

Következésképpen nem merül fel semmilyen probléma a ${\rm CCSD}({\rm T})$ módszer szemikanonikus reprezentációra való

$$\Delta E_{\text{CCSD}(\text{T})} = \langle 0 | (\hat{T}_1^{\dagger} \hat{V}_2 + \hat{T}_2^{\dagger} \hat{V}_2 + \hat{T}_2^{\dagger} \hat{F}^{ia}) \hat{T}_3^{\{2\}} | 0 \rangle$$
(5.53)

általánosításával [380]. Azonban a CCSDT(Q) modell kiterjesztése némi magyarázatra szorul.

Vizsgáljuk meg, hogyan lehet 5.52. tagjait valamilyen \hat{T} operátor adjungáltjával közelíteni! Az első tagot, mint eddig, a \hat{T}_3^{\dagger} operátorral közelíthetjük:

$$\hat{R}_{3}^{\dagger}(\hat{\Lambda}_{2}^{[1]}\hat{V}_{2}) = \hat{R}_{3}^{\dagger}((\hat{V}\hat{T}_{2}^{[1]})^{\dagger}) = \hat{T}_{3}^{[2]\dagger} \approx \hat{T}_{3}^{\dagger}.$$
(5.54)

A második és harmadik tagot az

$$\hat{R}_{3}^{\dagger}(\hat{\Lambda}_{1}^{[1]}\hat{V}_{2} + \hat{\Lambda}_{2}^{[1]}\hat{F}^{ia}) = \hat{R}_{3}^{\dagger}(\hat{T}_{1}^{[1]\dagger}\hat{V}_{2} + \hat{T}_{2}^{[1]\dagger}\hat{F}^{ia})$$
(5.55)

egyenlőség szerint egyszerűsíthetjük. Ezek után két lehetőségünk van. Az A-val jelölt változatban a faktorizációs tételt alkalmazzuk [414], melynek segítségével az \hat{R}_3^{\dagger} operátort kiküszöbölhetjük:

$$\hat{R}_{3}^{\dagger}(\hat{T}_{1}^{[1]\dagger}\hat{V}_{2} + \hat{T}_{2}^{[1]\dagger}\hat{F}^{ia}) = \frac{1}{2} \left(\hat{T}_{1}^{[1]\dagger}\hat{T}_{2}^{[1]\dagger} + \hat{T}_{2}^{[1]\dagger}\hat{T}_{1}^{[1]\dagger}\right) = \hat{T}_{1}^{[1]\dagger}\hat{T}_{2}^{[1]\dagger} \approx \hat{T}_{1}^{\dagger}\hat{T}_{2}^{\dagger}. (5.56)$$

Ekkor 5.47. figyelembevételével a

$$\Delta E_{\text{CCSDT}(\mathbf{Q})}^{\text{A}} = \langle 0 | (\hat{T}_2^{\dagger} \hat{V}_2 + [\hat{T}_3^{\dagger} + \hat{T}_1^{\dagger} \hat{T}_2^{\dagger}] \hat{V}) \hat{T}_4^{\{3\}} | 0 \rangle$$
(5.57)

korrekciós tagot kapjuk. A B variánsban meghagyjuk az \hat{R}_3^{\dagger} operátort, de a perturbatív \hat{T} klasztereket a konvergáltakkal helyettesítjük:

$$\hat{R}_{3}^{\dagger}(\hat{T}_{1}^{[1]\dagger}\hat{V}_{2} + \hat{T}_{2}^{[1]\dagger}\hat{F}^{ia}) \approx \hat{R}_{3}^{\dagger}(\hat{T}_{1}^{\dagger}\hat{V}_{2} + \hat{T}_{2}^{\dagger}\hat{F}^{ia}), \qquad (5.58)$$

és ezután a

$$\Delta E_{\text{CCSDT}(Q)}^{\text{B}} = \langle 0 | (\hat{T}_{2}^{\dagger} \hat{V}_{2} + [\hat{T}_{3}^{\dagger} + \hat{R}_{3}^{\dagger} (\hat{T}_{1}^{\dagger} \hat{V}_{2} + \hat{T}_{2}^{\dagger} \hat{F}^{ia})] \hat{V}) \hat{T}_{4}^{\{3\}} | 0 \rangle \qquad (5.59)$$

korrekciót kapjuk. Elméleti szempontból egyik közelítés sem tekinthető előnyösebbnek, mint a másik. A két változat teljesítményét tesztszámításokkal ítélhetjük meg.

5.3. Implementáció

Az általános perturbatív CC módszereket az 1. fejezetben bemutatott automatizált technikákkal implementáltuk. A módszerek implementálását illetően itt is két kérdést kell megvizsgálnunk: az egyenletek levezetését és a kontrakciók számítását.

A perturbatív CC módszerek egyenleteit könnyen levezethetjük, ha a megfelelő CC(n) modell egyenleteit megszorítjuk. Egy iteratív közelítés esetén a $\hat{T}_n^{\{n-1\}}$ amplitúdók egyenleteinek, illetve az (n-1)- és (n-2)-szeres gerjesztések egyenletiben megjelenő új tagoknak a levezetéséhez egyszerűen az eredeti CC(n) módszer egyenleteiből el kell hagyni a magasabb rendű tagokat. A nem iteratív közelítések esetére az 5.2.2. részben megadtuk a perturbatív korrekciók kifejezéseit. Ezek számításához szintén ismernünk kell a $\hat{T}_n^{\{n-1\}}$ operátor amplitúdóit, amelyhez a megfelelő kifejezéseket az előbbi módon generálhatjuk. Az energiakorrekció számításához szükséges további képletek az alacsonyabb gerjesztések egyenleteiben megtalálhatók, így további egyenletek levezetésére nincs szükség.

A másik kérdés a kontrakciók számítása. Mivel mind az iteratív, mind a nem iteratív közelítő módszerek egyenletei tulajdonképpen egy CC(n) modell egyszerűsített egyenletei, a számítások elvileg elvégezhetők a meglévő infrastruktúra segítségével. Azonban ez a stratégia nem lenne eléggé hatékony, mert tárolni kellene a perturbatívan kezelt amplitúdókat. Mivel ezek száma sokkal nagyobb, mint az alacsonyabb gerjesztések amplitúdóinak vagy az intermedierek elemeinek a száma, tárolásukkal a módszer alkalmazhatósága igen behatárolt lenne. Emellett az is komoly problémát jelent, hogy a perturbatívan kezelt $\hat{T}_n^{\{n-1\}}$ operátorok amplitúdóinak számításánál fellépnek olyan intermedierek, amelyeknek – néhány betöltött mellett – n darab virtuális indexük van. Az ilyen intermedierek mérete is jóval meghaladhatja a többi tárolandó mennyiség méretét, ezért el kell kerülni ezeknek a tárolását is. Ez nehézség minden közelítő CCSDTQ valamint az összes CC(n)-3 módszer esetében fellép. Példaként tekintsük $\hat{T}_4^{\{3\}}$ operátor amplitúdóinak számítását, amely minden perturbatív CCSDTQ közelítéshez szükséges. Ehhez fel kell építenünk a

$$V_{ij}^{d,abc} = \hat{P}(ab|c) \sum_{e} \langle ab||de \rangle \ t_{ij}^{ec}$$
(5.60)

intermediert, amely nagyobb bázisokban sokkal több tárhelyet igényel, mint a háromszoros gerjesztések amplitúdói.

Azért, hogy ezeket a problémákat elkerüljük, egy másik stratégiát követtünk: a $\hat{T}_n^{\{n-1\}}$ operátor amplitúdóit és a fenti intermediereket nem tároljuk. Az operátor virtuális indexeinek egy adott kombinációjára az összes amplitúdót és az ehhez szükséges intermediereket kiszámítjuk. A következő lépésben

ezeket az amplitúdókat kontraháljuk a \hat{V} vagy \hat{V}' operátor integráljaival, azaz kiszámoljuk a $\langle \Psi_{i_1i_2...i_{n-1}}^{a_1a_2...a_{n-1}} | \hat{V}\hat{T}_n^{\{n-1\}} | 0 \rangle$ és $\langle \Psi_{i_1i_2...i_{n-2}}^{a_1a_2...a_{n-2}} | \hat{V}\hat{T}_n^{\{n-1\}} | 0 \rangle$ mátrixelemeket. Az utóbbi mennyiségeknek ugyanannyi indexük van, mint az (n-1)- és (n-2)-szeres gerjesztések amplitúdóinak, így ezek már tárolhatók és a korábban ismertetett módon kezelhetők.

Algoritmusunk általános struktúráját az alábbiakban vázoljuk fel.

Ciklus a $\hat{T}_n^{\{n-1\}}$ operátor $t_{\mathcal{I}}^{\mathcal{A}}$ amplitúdóinak virtuális indexeire (\mathcal{A}) Ciklus a $\hat{T}_n^{\{n-1\}}$ operátor egyenletének tagjaira

Minden \mathcal{I} betöltött stringre kiszámítjuk a járulékot a

$$V_{\mathcal{I}}^{\mathcal{A}} = \langle \Psi_{\mathcal{I}}^{\mathcal{A}} | \left[\hat{V}, \hat{T}^{\{n-2\}} \right] + \left[\left[\hat{V}, \hat{T}^{\{1\}} \right], \hat{T}^{\{n-3\}} \right] + \dots | 0 \rangle$$

mátrixelemhez (a rezolvens operátor számlálója)

Ciklus vége az egyenletek tagjaira

Osztás az energianevezőkkel: $t_{\mathcal{I}}^{\mathcal{A}} = V_{\mathcal{I}}^{\mathcal{A}}/D_{\mathcal{I}}^{\mathcal{A}}$

Ciklus a \hat{V} (vagy $\hat{V'}$) operátorban lévő tagokra

Kiszámítjuk a $t_{\mathcal{T}}^{\mathcal{A}}$ amplitúdók járulékát a

$$\langle \Psi_{i_1 i_2 \dots i_{n-1}}^{a_1 a_2 \dots a_{n-1}} | \hat{V} \hat{T}_n^{\{n-1\}} | 0 \rangle \text{ és } \langle \Psi_{i_1 i_2 \dots i_{n-2}}^{a_1 a_2 \dots a_{n-2}} | \hat{V} \hat{T}_n^{\{n-1\}} | 0 \rangle$$
mátrixelemhez

Ciklus vége a \hat{V} (\hat{V} ') operátor tagjaira

Ciklus vége a virtuális indexekre

A külső ciklus a $\hat{T}_n^{\{n-1\}}$ operátor n indexből álló virtuális stringjein fut. A belső ciklusok közül az első a $\hat{T}_n^{\{n-1\}}$ operátort definiáló 5.17. egyenlet tagjain $([\hat{V}, \hat{T}^{\{n-2\}}], \ [[\hat{V}, \hat{T}^{\{1\}}], \hat{T}^{\{n-3\}}], \ldots)$ megy végig, és a cikluson belül kiszámítjuk az adott tag járulékát az 5.18. rezolvens operátor számlálójában lévő mátrixelemhez. Az első ciklus után a $V_{\mathcal{I}}^A$ mátrixelemet (rezolvens operátor számlálója) elosztjuk a $D_{\mathcal{I}}^A$ energianevezővel (rezolvens operátor nevezője) és így kapjuk a $\hat{T}_n^{\{n-1\}}$ operátor $t_{\mathcal{I}}^A$ amplitúdóját. Ezek után a második belső ciklusban kiszámítjuk a $t_{\mathcal{I}}^A$ -k járulékát az (n-1)- és (n-2)-szeres gerjesztések egyenletihez.

A $\hat{T}_n^{\{n-1\}}$ operátor egyenletében megjelenő kontrakciókat eredeti algoritmusunk (22. oldal) egy módosított változatával számoljuk:

Ciklus az \mathcal{A} string elemeinek kombinációira, $\mathcal{A} = \mathcal{A}_o \cdot \mathcal{A}_t$ Felépítjük a W intermediereket, amelyeknek n virtuális indexük van Ciklus \mathcal{I}_t -re Nullázunk egy F tömböt Ciklus \mathcal{J} -re ($\mathcal{J} \cdot \mathcal{I}_t \neq 0$) $\mathcal{L} = \mathcal{J} \cdot \mathcal{I}_t$ Ciklus \mathcal{B} -re ($\mathcal{B} \cdot \mathcal{A}_t \neq 0$)

$$\begin{split} \mathcal{D} &= \mathcal{B} \cdot \mathcal{A}_t \\ F_{\mathcal{J}}^{\mathcal{B}} &= sgn_{\mathcal{B}\mathcal{A}_t} sgn_{\mathcal{J}\mathcal{I}_t} t_{\mathcal{L}}^{\mathcal{D}} \\ \mathcal{B}\text{-re futó ciklus vége} \\ \mathcal{J}\text{-re futó ciklus vége} \\ \text{Ciklus } \mathcal{I}_o\text{-ra } (\mathcal{I}_o \cdot \mathcal{I}_t \neq 0) \\ \mathcal{I} &= \mathcal{I}_o \cdot \mathcal{I}_t \\ V_{\mathcal{I}}^{\mathcal{A}} &= V_{\mathcal{I}}^{\mathcal{A}} + sgn_{\mathcal{A}_o\mathcal{A}_t} sgn_{\mathcal{I}_o\mathcal{I}_t} \sum_{\mathcal{B}\mathcal{J}} W_{\mathcal{J}\mathcal{I}_o}^{\mathcal{B}\mathcal{A}_o} F_{\mathcal{J}}^{\mathcal{B}} \\ \text{vektorizált skalárszorzás} \\ \end{split}$$

 \mathcal{I}_o -ra futó ciklus vége \mathcal{I}_t -re futó ciklus vége Kombinációkra futó ciklus vége

Itt az 1.22. egyenlet jelöléseit alkalmaztuk, de az \mathcal{A}_n és \mathcal{I}_n stringek helyett \mathcal{A} -t, illetve \mathcal{I} -t írtunk. Vegyük észre, hogy a V intermediernek nincsenek szabad indexei, így a \mathcal{C} és \mathcal{K} indexeket elhagytuk.

A legkülső ciklus az n hosszúságú \mathcal{A} string elemeinek $\binom{n}{n_t}$ darab kombinációján fut végig, ahol n_t az \mathcal{A}_t string elemeinek száma. Ez azt jelenti, hogy az \mathcal{A} string elemeiből az összes lehetséges módon előállítjuk az adott hosszúságú \mathcal{A}_t és \mathcal{A}_o stringeket, és ezeket használjuk a belső ciklusokban. A következő lépésben, ha szükséges, az n virtuális indexszel rendelkező intermediereket állítjuk elő. Ezek után egy ciklust futtatunk a klaszteramplitúdók \mathcal{I}_t rögzített indexeire, és az azt követő ciklusban a megfelelő amplitúdókat egy F tömbbe gyűjtjük. Végül a kontrakciót az F vektor és a W intermedier megfelelő blokkjának skalárszorzásával számítjuk a W intermedier \mathcal{I}_o betöltött rögzített indexeire futó cikluson belül.

A 104. oldalon megadott globális algoritmus belső ciklusai közül a másodikban a $t_{\mathcal{I}}^{\mathcal{A}}$ amplitúdók járulékát a következő sémának megfelelően számítjuk az alacsonyabb gerjesztések egyenleteihez.

Ciklus az \mathcal{A} string elemeinek kombinációira, $\mathcal{A} = \mathcal{B} \cdot \mathcal{A}_t$ Ciklus \mathcal{I}_t -re Nullázunk egy F tömböt Ciklus \mathcal{J} -re $(\mathcal{J} \cdot \mathcal{I}_t \neq 0)$ $\mathcal{I} = \mathcal{J} \cdot \mathcal{I}_t$ $F_{\mathcal{J}} = sgn_{\mathcal{B}\mathcal{A}_t} sgn_{\mathcal{J}\mathcal{I}_t} t_{\mathcal{I}}^{\mathcal{A}}$ \mathcal{J} -re futó ciklus vége Ciklus \mathcal{I}_o -ra $(\mathcal{I}_o \cdot \mathcal{I}_t \neq 0)$ $\mathcal{I}_n = \mathcal{I}_o \cdot \mathcal{I}_t$ Ciklus \mathcal{A}_o -ra $(\mathcal{A}_o \cdot \mathcal{A}_t \neq 0)$ $\mathcal{A}_n = \mathcal{A}_o \cdot \mathcal{A}_t$

$$\begin{split} V_{\mathcal{I}_n}^{\mathcal{A}_n} = V_{\mathcal{I}_n}^{\mathcal{A}_n} + sgn_{\mathcal{A}_o\mathcal{A}_t} \ sgn_{\mathcal{I}_o\mathcal{I}_t} \ \sum_{\mathcal{J}} W_{\mathcal{J}\mathcal{I}_o}^{\mathcal{B}\mathcal{A}_o} \ F_{\mathcal{J}} \\ \text{vektorizált skalárszorzás} \\ \mathcal{A}_o\text{-ra futó ciklus vége} \\ \mathcal{I}_o\text{-ra futó ciklus vége} \\ \mathcal{I}_t\text{-re futó ciklus vége} \\ \text{Kombinációkra futó ciklus vége} \end{split}$$

Itt ismét az 1.22. egyenlet jelöléseit alkalmaztuk. A külső ciklus ezúttal is az \mathcal{A} elemeinek kombinációin fut: az \mathcal{A} stringet most a virtuális szummázó indexek \mathcal{B} és a virtuális rögzített indexek \mathcal{A}_t stringjeire bontjuk fel. Egy cikluson belül, ami a $t_{\mathcal{I}}^{\mathcal{A}}$ amplitúdó betöltött rögzített indexein fut, létrehozunk egy F vektort a megfelelő amplitúdókkal. A következő ciklusok az intermedier rögzített indexein futnak és a kontrakciót skalárszorzásként végezzük el.

5.4. Alkalmazások

A kifejlesztett, illetve implementált perturbatív CC módszerek teljesítményét számos rendszerre teszteltük. Ezek közül a HEAT (High-accuracy Extrapolated Ab initio Thermochemistry) adatbázis [17] atomjaira és molekuláira végzett tesztek eredményét mutatjuk be itt. Az adatbázis az N₂, F₂, O₂, C, F, N, O, CO, C₂H₂, CCH, CH₂, CH, CH₃, CO₂, H₂O₂, H₂O, HCO, HF, HO₂, NO, OH, HF, CN, HCN, CF, NH₂, NH₃, NH, OF rendszerekből áll. Ezekre a rendszerekre az összes vizsgált közelítő CCSDTQ módszerrel számításokat végeztünk, és az eredményeket összevetettük az eredeti módszer által adottakkal. Számításainkban a Dunning-féle cc-pVDZ és cc-pVTZ bázisokat használtuk [214] és a törzselektronokat befagyasztottuk. A nyílthéjú rendszerekre UHF pályákat alkalmaztunk. Az MO integrálokat az ACES II programmal állítottuk elő [287]. A számításokat a 17. referenciában közölt geometriáknál végeztük. A közelítő CCSDTQ módszerek hibáinak statisztikai mérőszámait az 5.1. táblázatban foglaltuk össze.

A táblázat egyértelmű képet mutat a módszerek teljesítőképességéről. Mindkét bázisban a perturbatív modellek hibája a CCSDTQ-hoz képest a CCSDTQ-1b < CCSDT(Q)_A < CC4 < CCSDT(Q) < CCSDTQ-3 < CCSDTQ-1a < CCSDT[Q] sorrendnek megfelelően nő. A legpontosabb a CCSDTQ-1b közelítés, de a CCSDT(Q)_A és CC4 modellek teljesítménye sem lényegesen rosszabb. A CCSDT(Q) és CCSDTQ-3 módszerek hibája – bár durván kétszer olyan nagy, mint ez előbb említett közelítéseké – még mindig elfogadható. A CC-SDTQ-1a és CCSDT[Q] modellek hibája viszont lényegesen nagyobb, és a két módszer teljesítőképessége nagyon hasonló. A négyszeres gerjesztések hatását

5.4. Alkalmazások

5.1. táblázat. A közelítő CCSDTQ módszerek teljes energiáinak hibái μE_{h} ban a CCSDTQ-hoz képest a HEAT adatbázisra. MAE – átlagos abszolút hiba (mean absolute error), MSE – átlagos előjeles hiba (mean signed error), RMS – négyzetes hiba (root mean square deviation), Max. – maximális hiba.

| Módszer | cc-pVDZ bázis | | | | cc-pVTZ bázis | | | | |
|--|---------------|------|-----|------|---------------|-----|------|-----|------|
| | MAE | MSE | RMS | Max. | - | MAE | MSE | RMS | Max. |
| CCSDT[Q] | 186 | -179 | 333 | 1328 | | 456 | -456 | 622 | 1339 |
| $\operatorname{CCSDT}(\mathbf{Q})$ | 114 | 107 | 170 | 582 | | 123 | 120 | 191 | 685 |
| $\mathrm{CCSDT}(\mathbf{Q})_{\Lambda}$ | 67 | 59 | 96 | 260 | | 69 | 64 | 98 | 233 |
| CCSDTQ-1a | 181 | -178 | 317 | 1245 | | 449 | -449 | 604 | 1845 |
| $\rm CCSDTQ-1b$ | 62 | 52 | 89 | 213 | | 51 | 40 | 75 | 189 |
| CC4 | 81 | 73 | 113 | 240 | | 70 | 63 | 98 | 218 |
| CCSDTQ-3 | 133 | -133 | 178 | 472 | | 213 | -213 | 290 | 733 |

a CCSDTQ-3, CCSDTQ-1a és CCSDT[Q] módszerek szinte mindig alulbecslik, míg a többi közelítésnél fordított a helyzet. Számunkra az utóbbi viselkedés a kedvezőbb, mivel ebben az esetben az energiák közelebb vannak az FCI-hez. A hibák bázistól való függését illetően megjegyezzük, hogy a hiba kismértékben csökken a CCSDTQ-1b és CC4 modellekre, ha dupla- helyett tripla- ζ bázisban történik a számítás; a többi módszernél viszont növekedés tapasztalható. Míg a növekedés csak mérsékelt a CCSDT(Q)_A, CCSDT(Q) és CCSDTQ-3 módszerekre, a CCSDT[Q] és CCSDTQ-1a modellek eredményei nem kielégítőek a nagyobb bázisban.

Összefoglalva, a CCSDT[Q] és CCSDTQ-1a módszerek használatát nem javasoljuk mivel a teljesítményük nem megfelelő, viszont csak elhanyagolható mértékben olcsóbbak, mint a CCSDT(Q), illetve a CCSDTQ-1b és CC4 modellek. A CCSDTQ-3 közelítés abszolút hibája elfogadható, azonban a módszer mindig alulbecsli a korreláció hatását és jelentősen drágább, mint a többi perturbatív modell. Ezek alapján a CCSDTQ-3 alkalmazását sem ajánljuk. A nem iteratív módszerek közül a CCSDT(Q)_A teljesítménye valamivel jobb, mint a CCSDT(Q) közelítésé, azonban a különbség nem alapvető. Különösen, ha azt is figyelembe vesszük, hogy a CCSDT(Q)_A módszer költségei magasabbak a lambda-egyenletek megoldása miatt, mindkét módszert ajánlhatjuk. Az iteratív közelítéseket tekintve a CCSDTQ-1b és a CC4 modellek alkalmazását javasolhatjuk. A két módszer közül az előbbi valamivel pontosabb, azonban ahhoz, hogy teljesítőképességüket megítélhessük további tesztszámítások szükségesek, különösen molekuláris tulajdonságokra, amelyekre a CC4 jobb eredményt adhat az egyszeres gerjesztések speciális kezelése miatt.
6. fejezet

A CC módszerek skálázódásának csökkentése

6.1. Bevezető megjegyzések

Az előző fejezetben láttuk, hogy a CC módszerek számításigénye jelentősen csökkenthető perturbatív közelítések bevezetésével az eredmények minőségének számottevő romlása nélkül. A kidolgozott perturbatív közelítések nagymértékben növelték a magasabb rendű CC modellek alkalmazhatóságát, és lehetővé tették nagy pontosságú számítások végzését nagyobb molekulákra is. Míg korábban az ilyen számítások csak néhány atomos rendszerekre voltak lehetségesek [105], a perturbatív CCSDT(Q) módszer segítségével már benzol méretű molekulák tulajdonságait is meghatározhatjuk nagy pontossággal [41]. A perturbatív közelítések sikere felveti a kérdést, hogy nem lehetne-e a magasabb rendű CC módszerek skálázódását tovább csökkenteni valamilyen közelítéssel, és ezáltal a nagy pontosságú számítások alkalmazhatóságát még nagyobb molekulákra kiterjeszteni.

Számos kísérletet tettünk ebben az irányban. Próbálkoztunk a klaszteramplitúdó mátrixok szingulárisérték-felbontásán alapuló közelítésekkel [415, 416], az energianevezők Cholesky-felbontásán alapuló technikákkal a CCSDT(Q) modell esetében [417], a kételektron integrálok faktorizációjával [418–420], valamint az MO-k transzformációjára épülő közelítésekkel [421–425]. Arra a következtetésre jutottunk, hogy a legegyszerűbb módszer a leghatékonyabb: ha a kanonikus MO-k helyett MP2 természetes pályákat (natural orbital, NO [426–428]) használunk, és a kis betöltöttségű pályákat elhagyjuk, a magasabb rendű CC módszerek számításigénye számottevő mértékben csökkenthető, és így ezeket a módszereket már naftalin méretű rendszerekre is alkalmazhatjuk [37]. Végül a természetes pályákra épülő technikákat lokális közelítésekkel is kombináltuk. Ez a próbálkozás még sikeresebbnek bizonyult, és megnyitotta

az utat a nagyobb molekulák irányába.

A lokális módszerek úttörője Pulay Péter volt [429], aki a betöltött pályákat lokalizálta [430–432], és nemortogonális projektált atompályákat (projected atomic orbitals, PAO) használt a virtuális térben. Az egymástól térben távol elhelyezkedő betöltött pályák kölcsönhatását elhanyagolta, és minden egyes betöltött pályapárhoz korlátozott számú virtuális pályát rendelt, a betöltött pároknak a többi virtuális pályával való kölcsönhatását szintén figyelmen kívül hagyta. Pulay és munkatársai ezeket az elveket követve lokalizált másod- [433] és magasabb rendű [434] MBPT, CEPA (coupled electron pair) [429, 435], és CI módszereket dolgoztak ki. Ezek az eredmények számos más kutatót inspiráltak lokális perturbatív módszerek fejlesztésére [436–440].

A lokális CC módszerek fejlesztését Werner és munkatársai [441–444], valamint Schütz [445–447] kezdeményezték, akik lokális CCSD, CCSD(T) és CCSDT-1 módszereket dolgoztak ki. Azért, hogy a számításigény közel lineárisan skálázódjon további közelítéseket vezettek be. A betöltött párokat különböző csoportokba osztották távolságuk szerint, és a nagyon távol elhelyezkedő párokat tartalmazó integrálokat vagy klaszteramplitúdókat elhanyagolták. A közelebb, de egymástól még elég távol fekvő párok járulékát perturbatívan közelítették. Werner és Schütz után számos más lokális CC módszert dolgoztak ki. Ezek többsége a vizsgált rendszert kisebb fragmensekre osztja és a rendszer teljes energiáját a fragmensek energiájak és az egyes fragmensek közötti kölcsönhatási energiáknak az összegeként számítja [448–455]. Ebbe a kategóriába sorolható a Stoll által kidolgozott inkrementumok módszerén alapuló lokális CC közelítés [456], a Li és munkatársai, illetve a Kobayashi és Nakai által publikált "oszd meg és uralkodj" (divide-and-conquer) CC módszer [457, 458], a Ziółkowski és munkatársai által kidolgozott DEC (divide-expand-consolidate) CC modell [459] vagy a Flocke és Bartlett nevéhez fűződő "természetesen lineárisan skálázódó" (natural linear scaling) CC közelítés [460, 461].

Az általunk kidolgozott lokális CC módszer a Li és munkatársai által javasolt "klaszter a molekulában" (cluster-in-molecule, CIM) CC [462–468] és a Neese és munkatársai által kifejlesztett "pár természetes pálya" (pair natural orbital, PNO [426, 427, 469, 470]) CC [471, 472] közelítésekhez áll a legközelebb. A CIM modellben minden egyes lokalizált MO-hoz (LMO) hozzárendelnek valamennyi betöltött és virtuális MO-t. A hozzárendelés egy bonyolult, az MO-k térbeli távolságán, Fock-mátrix elemeken és Mulliken-féle betöltéseken alapuló algoritmussal történik. A fenti módon létrehozott alterekben megoldják a CC egyenleteket, és a CC korrelációs energiát az egyes LMO-khoz tartozó járulékok összegeként kapják. Ezt a közelítést használva Piecuch és munkatársai hagyományos és CR (completely renormalized) CCSD és CCSD(T) módszereket implementáltak [473–475]. A Neese-féle PNO CCSD módszerben minden egyes (i,j) betöltött LMO párhoz kiszámítják a PNO-kat. Ehhez az MP2 sű-

6. fejezet: A CC módszerek skálázódásának csökkentése

rűségmátrix virtuális blokkját kell felépíteni azzal a megszorítással, hogy csak az *i* és *j* LMO-k járulékát kell figyelembe venni. A sűrűségmátrix sajátvektorai a PNO-k, a megfelelő sajátértékek a PNO-k betöltési számai, melyek alapján a kis betöltöttségű PNO-k elhagyhatók. Így minden betöltött LMO párhoz saját virtuális pályákat rendelnek, amelyek száma várhatón jóval alacsonyabb, mint az eredeti virtuális tér mérete. Ezek után a CC egyenleteket minden (i,j)pár esetében a megfelelő virtuális altérbe transzformálják és megoldják azokat.

A következőkben bemutatott lokális CC módszer a CIM közelítésre épül, azonban a Li és Piecuch által javasolt eljáráshoz képest egy egyszerűbb, de hatékonyabb algoritmust alkalmaz a lokális alterek előállítására. Az algoritmus természetes pályákon alapul, és ebben a tekintetben módszerünk a Neese-féle PNO CC modellre emlékeztet, bár az általunk fejlesztett közelítésben nem pályapárokra, hanem minden egyes betöltött LMO-ra építünk fel egy lokális teret. A kifejlesztett módszer különösen magasabb rendű CC módszerekre előnyös, mert a természetes pályák használata biztosítja, hogy a lokális terek mérete a lehető legkisebb legyen, és így a CC egyenletek meglehetősen számításigényes megoldását csak a lehető legkisebb alterekben kell elvégezni.

6.2. Elmélet

A CC korrelációs energiát minden SR CC módszer esetében az

$$E_{\rm CC} = \sum_{ia} f_{ai} t^a_i + \frac{1}{4} \sum_{abij} \langle ij || ab \rangle \tau^{ab}_{ij}$$
(6.1)

képlettel számíthatjuk, ahol $\tau_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_j^a t_i^b$. A korrelációs energia invariáns a betöltött, illetve a virtuális pályák egymás közötti unitér transzformációjára, ezért feltehetjük, hogy a betöltött pályák lokalizáltak. A fenti kifejezést felírhatjuk az egyes lokalizált pályák járulékainak összegeként:

$$E_{\rm CC} = \sum_{i} \delta E_i, \tag{6.2}$$

ahol

$$\delta E_i = \sum_a f_{ai} t_i^a + \frac{1}{4} \sum_{abj} \langle ij || ab \rangle \tau_{ij}^{ab}.$$
(6.3)

A δE_i járulék is invariáns a virtuális-virtuális valamint azon betöltött-betöltött forgatásokra, amelyek nem érintik az *i*. pályát. Ez lehetővé teszi, hogy minden egyes δE_i járulékot egy külön bázisban számítsunk. A bázist úgy célszerű megválasztani, hogy könnyen azonosíthatók legyenek azok a pályák, amelyek

6.2. Elmélet

valamilyen szempontból erősen kölcsönhatnak az
 i.pályával. Jelöljük az ilyen pályák halmazá
t P_i -vel. Ekkor δE_i vélhetően jó közelítéssel a

$$\delta E_i = \sum_{a \in P_i} f_{ai} t_i^a + \frac{1}{4} \sum_{abj \in P_i} \langle ij || ab \rangle \tau_{ij}^{ab}$$
(6.4)

képlettel számítható. P_i -t az i. pálya lokális kölcsönható alterének fogjuk nevezni. Mivel a fenti egyenletben a klaszteramplitúdók csak a P_i tér pályáinak indexeitől függenek, meghatározásukhoz elegendő csak a P_i téren belül megoldani a CC egyenleteket, külön minden egyes i-re. Mivel a CC módszerek skálázódása meredeken nő a pályák számával, és a P_i alterekben feltehetően jóval kevesebb pálya van, mint az eredeti virtuális térben, a CC egyenletek megoldása sokkal gyorsabb lehet. Célunk tehát a lehető legkisebb lokális kölcsönható alterek felépítése anélkül, hogy lényeges hibát okoznánk az egyelektron bázis méretének redukálásával.

Altalánosságban egy tetszőleges egyelektron bázis korreláció szempontjából legfontosabb alterének kiválasztására a legjobb megoldás, ha valamilyen természetes pályák [37, 426–428] bázisára térünk át, és az alacsony betöltöttségű pályákat elhagyjuk. Ehhez fel kell építenünk és meg kell diagonalizálnunk az adott korrelált hullámfüggvényből levezetett egyrészecske sűrűségmátrixot. Mivel közelítő CC módszerek fejlesztése a cél, valamilyen kevésbé számításigényes hullámfüggvényt kell választanunk. A legkézenfekvőbb választás az elsőrendű MP hullámfüggvény. A megfelelő egyrészecske sűrűségmátrix virtuálisvirtuális blokkjára a kanonikus HF bázisban a

$$D_{ab} = \langle \Psi^{(1)} | a^+ b^- | \Psi^{(1)} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{cij} \frac{\langle ac | ij \rangle \langle bc | ij \rangle}{(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_c)(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_b - \epsilon_c)} \quad (6.5)$$

a kifejezést kapjuk, ahol $\Psi^{(1)}$ az elsőrendű MP hullámfüggvény és ϵ_p a Fockmátrix diagonális elemeit jelöli. Ehhez hasonlóan értelmezhetjük lyuk sűrűségmátrixot, amelynek betöltött-betöltött blokkját a

$$\overline{D}_{jk} = \langle \Psi^{(1)} | j^- k^+ | \Psi^{(1)} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{abi} \frac{\langle ab | | ij \rangle \langle ab | | ik \rangle}{(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b)(\epsilon_i + \epsilon_k - \epsilon_a - \epsilon_b)} \quad (6.6)$$

egyenlőség adja meg. Természetesen a fenti kifejezések szigorúan csak kanonikus HF pályákkal igazak, lokalizált bázisban csak közelítései az MP2 sűrűségmátrixnak. Numerikus tapasztalatok igazolják, hogy céljainkra a közelítő képletek tökéletesen megfelelnek.

Az i. lokalizált pályához tartozó lokális kölcsönható altér meghatározásához bevezetjük a fragmens sűrűségmátrix fogalmát, melynek virtuális-virtuális

6. fejezet: A CC módszerek skálázódásának csökkentése

blokkját a

$$D_{ab}^{(i)} = \frac{1}{2} \sum_{cj} \frac{\langle ac || ij \rangle \langle bc || ij \rangle}{(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_c)(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_b - \epsilon_c)}$$
(6.7)

kifejezés definiálja. Nyilvánvaló, hogy

$$D_{ab} = \sum_{i} D_{ab}^{(i)}.$$
 (6.8)

A $D^{(i)}$ mátrix sajátvektorait \tilde{a} -val fogjuk indexelni, míg a megfelelő sajátértéket $\lambda_{\tilde{a}}^{(i)}$ -val jelöljük. A $\lambda_{\tilde{a}}^{(i)}$ sajátértéket az *i*. pálya hozzájárulásaként értelmezhetjük az \tilde{a} . pálya populációjához. Ha $\lambda_{\tilde{a}}^{(i)}$ nagy, az nagy hozzájárulást jelent, azaz az \tilde{a} . pálya és az *i*. LMO erősen kölcsönhatnak. Ezért az *i*. pálya lokális kölcsönható alterének virtuális pályáit a $D^{(i)}$ mátrix azon \tilde{a} sajátvektorai fogják alkotni, amelyekhez tartozó $\lambda_{\tilde{a}}^{(i)}$ sajátérték nagyobb, mint egy előre megadott ε küszöbérték.

A fentiekhez hasonlóan az
 $i.\,$ pálya fragmens lyuk sűrűségmátrixának betöltött-be
töltött blokkját a

$$\overline{D}_{jk}^{(i)} = \frac{1}{2} \sum_{ab} \frac{\langle ab || ij \rangle \langle ab || ik \rangle}{(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b)(\epsilon_i + \epsilon_k - \epsilon_a - \epsilon_b)}$$
(6.9)

képlettel definiálhatjuk. Ebben az esetben is nyilvánvaló, hogy

$$\overline{D}_{jk} = \sum_{i} \overline{D}_{jk}^{(i)}.$$
(6.10)

A definíció alapján a lokális kölcsönható alterek betöltött pályáit a virtuálisokhoz hasonló módon határozhatnánk meg. Vegyük azonban észre, hogy ekkor a teljes $\overline{D}_{jk}^{(i)}$ mátrix sajátvektorai definiálnák a betöltött pályákat és ez azt jelentené, hogy az *i*. pálya sem maradna érintetlenül. Ezzel szemben a δE_i parciális energia az eredeti pályához tartozik, ezért el kell kerülnünk annak keverését a többi pályával. Ezt elkerülendő a $\overline{D}_{jk}^{(i)}$ mátrix definícióját kis mértékben módosítottuk: az *i*. pálya és a többi pálya kölcsönhatását "kikapcsoltuk", azaz a $\overline{D}_{ik}^{(i)} = \overline{D}_{ki}^{(i)} = \delta_{ik}$ megszorítást vezettük be a mátrixra. Ez definiálja a fragmens lyuk sűrűségmátrix betöltött-betöltött blokkját. A mátrix \tilde{j} sajátvektoraiból választjuk ki az *i*. LMO lokális kölcsönható alterének betöltött pályáit. Ha a $\lambda_{\tilde{j}}^{(i)}$ sajátérték nagy, pl. $\lambda_{\tilde{j}}^{(i)} > \varepsilon$, akkor feltehető, hogy az *i* és a \tilde{j} pályák erősen kölcsönhatnak. Az ilyen \tilde{j} pályákat bevesszük a P_i térbe, míg a többi pályát befagyasztjuk δE_i számításánál.

6.2. Elmélet

Egy lokális kölcsönható altér felépítése után célszerű az altér pályáit a lokális kanonikus bázisba transzformálni [465], amelyben az adott altéren számított Fock-mátrix diagonális, és a δE_i járulékok számítását ezen a bázison végezni. A lokális kanonikus bázis használatának egyik előnye, hogy a perturbatív CC módszerek [CCSD(T), CCSDT(Q), ...] kanonikus bázisra levezetett kifejezései itt is használhatók, így pl. nem kell iteratív egyenleteket megoldanunk. Másrészről a kanonikus bázis alkalmazása gyorsítja az iteratív CC számítások konvergenciáját. Mivel a lokális kölcsönható alterek mérete feltehetően kicsi, várhatóan az altéren belüli integráltranszformáció költségei is alacsonyak. Azonban a P_i altéren belüli kanonikus transzformáció nyilvánvalóan összekeveri az *i*. pályát a többivel, így a 6.4. energiakifejezés számítása némi magyarázatra szorul. Kihasználva az egyenlet unitér invarianciáját átírhatjuk azt a

$$\delta E_{i} = \sum_{a'i'j' \in P_{i}} U_{ii'} U_{ij'} f_{a'i'} t_{j'}^{a'} + \frac{1}{4} \sum_{a'b'i'j'k' \in P_{i}} U_{ii'} U_{ik'} \langle i'j' ||a'b' \rangle \tau_{k'j'}^{a'b'}$$
(6.11)

alakba, ahol az U mátrix forgatja az i' kanonikus pályákat az i. pályába:

$$|i\rangle = \sum_{i'} U_{ii'} |i'\rangle. \tag{6.12}$$

A fenti kifejezés alapján látszik, hogy legegyszerűbb, ha a CC egyenletek megoldása után a $t_{i'}^{a'}$ és $t_{i'j'}^{a'b'}$ klaszteramplitúdók, Fock-mátrix elemek és az $\langle i'j' || a'b' \rangle$ integrállista egyik betöltött indexét visszaforgatjuk az *i*. pályába, és a δE_i járulékot a

$$\delta E_i = \sum_{a' \in P_i} f_{a'i} t_i^{a'} + \frac{1}{4} \sum_{a'b'j' \in P_i} \langle ij' || a'b' \rangle \tau_{ij'}^{a'b'}$$
(6.13)

kifejezéssel számítjuk. Fontos megjegyezni, hogy az $\varepsilon = 0$ esetben a lokális kölcsönható alterek a teljes egyelektron bázis tartalmazzák, és így a δE_i járulékok összege megadja a teljes CC korrelációs energiát.

A perturbatív CC közelítések energiakifejezése különbözik a 6.1. egyenlettől, azonban a fenti stratégia bármilyen energiakifejezésre adaptálható, amely a betöltött pályákra való összegzést tartalmaz. Így a háromszoros gerjesztéseket perturbatívan kezelő módszerek korrekciós tagja általánosan az

$$E^{\mathrm{T}} = \sum_{abcijk} L^{abc}_{ijk} T^{abc}_{ijk}, \qquad (6.14)$$

alakba írható. Például a CCSD[T] módszer esetében (vö. 5.31. egyenlet) T_{ijk}^{abc} a $\hat{T}_{3}^{\{2\}}$ operátor megfelelő amplitúdója, míg $L_{ijk}^{abc} = \langle 0|T_{2}^{\dagger}\hat{V}|\Psi_{ijk}^{abc}\rangle$. A 6.14.

6. fejezet: A CC módszerek skálázódásának csökkentése

kifejezést könnyen felbonthatjuk a betöltött LMO-k

$$\delta E_i^{\rm T} = \sum_{abcjk} L_{ijk}^{abc} T_{ijk}^{abc} \tag{6.15}$$

járulékainak összegére, ahol az L_{ijk}^{abc} és T_{ijk}^{abc} mennyiségeket ismét a megfelelő lokális kölcsönható alterekben számítjuk. Az altereken belül itt is célszerű áttérni kanonikus bázisra, ekkor ugyanis a T_{ijk}^{abc} amplitúdók kiszámításához nincs szükség iteratív eljárásra. Ezért a $\delta E_i^{\rm T}$ járulékokat gyakorlatban a

$$\delta E_i^{\mathrm{T}} = \sum_{a'b'c'i'j'k'l'} U_{ii'} U_{il'} L_{i'j'k'}^{a'b'c'} T_{l'j'k'}^{a'b'c'} = \sum_{a'b'c'j'k'} L_{ij'k'}^{a'b'c'} T_{ij'k'}^{a'b'c'}$$
(6.16)

kifejezés segítségével számítjuk. A magasabb rendű perturbatív CC módszerek, mint a CCSDT(Q) esetén hasonló egyenletek vezethetők le.

A felvázolt lokális CC modellt, amely alapvetően a lokális kölcsönható alterek felépítésében különbözik a CIM közelítés korábbi változataitól, a lokális természetes pálya CIM (LNO-CIM) módszernek fogjuk nevezni.

Egy LNO-CIM számítás lépéseit és műveletigényük skálázódását a 6.1. táblázatban foglaltuk össze. Az algoritmus az AO integrálok számításával kezdődik, majd megoldjuk a HF egyenleteket. A második lépésben lokalizáljuk a kanonikus MO-kat. Jelenleg erre a Boys-féle lokalizációs eljárást [476] alkalmazzuk. Ezután egy részleges integráltranszformációt végzünk az AO bázisból az LMO bázisba, hogy felépítsük az $\langle ab||ij\rangle$ integrállistát. A következő lépésben minden LMO-ra kiszámítjuk a fragmens sűrűség- és lyuk sűrűségmátrixokat (6.7. és 6.9. egyenletek), majd diagonalizáljuk ezeket, és kiválasztjuk a nagy betöltési számú pályákat. Ezután egy integráltranszformáció következik, amelyben az AO integrálokat minden egyes i LMO-ra a P_i altérbe transzformáljuk. A lokális kölcsönható altereken belül felépítjük és diagonalizáljuk a Fock-mátrixot, majd egy újabb integráltranszformációs lépésben a lokális kölcsönható altereken belül áttérünk a lokális kanonikus bázisra. Végül minden *i* LMO-ra megoldjuk a CC egyenleteket, illetve kiszámítjuk a perturbatív korrekciókat a P_i altéren belül, és az egyes LMO-k járulékainak összegeként megkapjuk a korrelációs energiát.

A módszer legelőnytelenebbül skálázódó lépése az AO integrálok lokális kölcsönható alterekbe való transzformációja, melynek számításigénye a rendszer méretének (L) ötödik hatványával skálázódik. Ugyancsak ötödikenes skálázódást mutat a fragmens sűrűségmátrixok valamint az $\langle ab || ij \rangle$ integrállista felépítése. Ezek a lépések azonban valamivel kevésbé számításigényesek. Az AO integrálok számítása és a HF SCF algoritmus a rendszer méretének negyedik, a Boys-lokalizáció a harmadik hatványával skálázódik. A korrelációs energia járulékainak számítása viszont tetszőleges CC közelítés esetén lineárisan skálázódik a rendszermérettel. Mindent összevetve a LNO-CIM modell

6.3. Alkalmazások

6.1. táblázat. Egy LNO-CIM számítás egyes lépései és azok skálázódása. n_l , n_{lo} , illetve n_{lv} rendre a legnagyobb lokális kölcsönható altér összes, betöltött, illetve virtuális pályáinak a száma; L a rendszer méretének mérőszáma.

| Lépés | Skálázódás | |
|---|-------------------------|------------|
| AO integrálok számítása és a HF egyenletek megoldása | n_b^4 | $\sim L^4$ |
| Boys-lokalizáció | n_o^3 | $\sim L^3$ |
| Az $\langle ab ij \rangle$ integrállista felépítése | $n_o n_b^4$ | $\sim L^5$ |
| A fragmens sűrűségmátrixok kiszámítása | $n_o^2 n_v^3$ | $\sim L^5$ |
| Integráltranszformáció az AO bázisból a lokális alterekbe | $n_o n_l n_b^4$ | $\sim L^5$ |
| A lokális kölcsönható alterek kanonizálása | $n_o n_l^5$ | $\sim L$ |
| A CCSD korrelációs energia számítása | $n_o n_{lo}^2 n_{lv}^4$ | $\sim L$ |
| A CCSD(T) korrelációs energia számítása | $n_o n_{lo}^3 n_{lv}^4$ | $\sim L$ |
| A CCSDT korrelációs energia számítása | $n_o n_{lo}^3 n_{lv}^5$ | $\sim L$ |
| A CCSDT(Q) korrelációs energia számítása | $n_o n_{lo}^4 n_{lv}^5$ | $\sim L$ |
| | | |
| Bármely lokális CC számítás | | $\sim L^5$ |

skálázódása L^5 -es. A tapasztalatok azt mutatják, hogy a CCSD és CCSD(T) módszerek esetében bizonyos méret felett valóban a rendszer méretének ötödik hatványával skálázódó lépések dominálnak. Azonban magasabb rendű CC közelítéseknél a korrelációs energia járulékok számítása sokkal drágább, mint az azt megelőző lépések, és a teljes lokális CC számítási idő gyakorlatilag lineárisan skálázódik.

6.3. Alkalmazások

Az új lokális CC módszer teljesítményének vizsgálatára számos tesztszámítást végeztünk a CCSD, CCSD(T), CCSDT és CCSDT(Q) szinten normál alkánokra, egyéb gyűrűs szénhidrogénekre és vízklaszterekre. Eredményeinket a C_nH_{2n+2} (n = 1-20) normális szénláncú alkánok példáján szemléltetjük. Ezekre a molekulákra standardizált geometriát használtunk tetraéderes kötésszögekkel, és 1.55, illetve 1.09 Å-ös C–C, illetve C–H kötéshosszakkal. Számításaink a Dunning-féle cc-pVDZ és cc-pVTZ bázisokban [214] történtek, és a törzselektronokat befagyasztottuk. A CC energiákat 10^{-8} E_h pontossággal konvergáltattuk be. Számításainkat Intel Xeon E3110 3.00GHz processzorokon, 8 Gb memóriával végeztük.

A lokális CC számítás műveletigénye nyilvánvalóan erősen függ a lokális kölcsönható alterek méretétől hiszen a módszer legmeredekebben skálázódó része,

6. fejezet: A CC módszerek skálázódásának csökkentése



6.1. ábra. A lokális kölcsönható alterek pályáinak és elektronjainak maximális száma a C_nH_{2n+2} alkán molekulákra a cc-pVDZ és cc-pVTZ bázisokban $\varepsilon = 10^{-5}$, 10^{-6} és 10^{-7} küszöbértékekkel.

a második integráltranszformáció az alterek teljes méretétől, míg a korrelációs energia járulékok számítása az alterek betöltött és virtuális pályáinak számától függ. Ezért először azt tanulmányoztuk, hogy miként alakul az alterek mérete a molekulák és az alkalmazott bázis nagyságának növekedésével. A legnagyobb lokális kölcsönható altér pályáinak és elektronjainak számát a 6.1. ábrán mutatjuk be a C_nH_{2n+2} alkánláncok szénatomszámának függvényében a cc-pVDZ és cc-pVTZ bázisokban az ε küszöbérték három különböző értéke, 10^{-5} , 10^{-6} és 10^{-7} mellett.

Ahogy az ábra mutatja az alterek pályáinak és elektronjainak száma nő a rendszer méretével, azonban a nagyobb alkánokra ezek a számok telítésbe mennek át. A szénhidrogén mérete, ahol a telítődés bekövetkezik, erősen függ ε értékétől viszont alig függ a bázis méretétől. $\varepsilon = 10^{-5}$ esetén az elektronok és a pályák száma n = 6-nál telítődik függetlenül a bázistól. Ha $\varepsilon = 10^{-6}$, illetve 10^{-7} , a telítődés rendre n = 11-nél, illetve n = 14-nél következik be a cc-pVDZ bázisban. A cc-pVTZ bázisban csak a tíz szénatomos molekuláig

6.3. Alkalmazások

végeztük a számításokat, de $\varepsilon = 10^{-6}$ esetén a görbe lefutásából arra lehet következtetni a telítődés itt is n = 11-re történik. Érdekes megfigyelni, hogy a legnagyobb altér korreláltatott elektronjainak száma nem függ a bázistól, viszont a pályák száma valamivel nagyobb a tripla- ζ bázisban. Az elektronok maximális száma a telítődés után rendre 38, 58 és 82 az $\varepsilon = 10^{-5}$, 10^{-6} és 10^{-7} értékekre. $\varepsilon = 10^{-5}$ esetén a bázisfüggvények maximális száma a lokális kölcsönható alterekben 59 a cc-pVDZ és 72 a cc-pVTZ bázisban. Ez a két szám rendre 104 és 142 $\varepsilon = 10^{-6}$ -ra, illetve 173 és 240 $\varepsilon = 10^{-7}$ -re.

A lokális CC módszerek teljesítményének alakulását a molekulák méretének függvényében a CCSD és a CCSDT(Q) módszerekre szemléltetjük. A 6.2. és a 6.3. ábrákon a lokális közelítések relatív hibáját az eredeti CC módszerekhez képest és az eredeti, illetve az LNO-CIM CC számolás számításigényét tüntettük fel a szénatomszám függvényében. Az ábrákon megadjuk a teljes LNO-CIM CC számolás idejét, valamint feltüntetjük külön a korrelációs járulékok számításának és külön az LNO-CIM számolás többi lépésének az idejét. Mivel az utóbbit a két integráltranszformáció dominálja, a továbbiakban az egyszerűség kedvéért az integráltranszformációk idejének fogjuk hívni.

A lokális CCSD módszer relatív hibája szintén telítődést mutat a rendszer méretével, de a telítődés az ε csökkenésével egyre lassabb. A relatív hibák nagyságrendje lineárisan változik az ε -nal: ha a küszöbérték egy nagyságrenddel kisebb, a relatív hiba is egy nagyságrenddel csökken. n = 20 esetén az $\varepsilon = 10^{-5}$, 10^{-6} és 10^{-7} értékekre a relatív hiba durván 2, 0.25 és 0.023 %. Az abszolút hiba nagyságát illetően megjegyezzük, hogy a CCSD korrelációs energia hozzávetőleg 0.16 E_h szénatomonként. Így az abszolút hiba $\varepsilon = 10^{-6}$ ra a m E_h -s tartományba esik, míg $\varepsilon = 10^{-5}$, illetve $\varepsilon = 10^{-7}$ esetében egy nagyságrenddel nagyobb, illetve kisebb. Mind a relatív, mind az abszolút hibát tekintve kijelenthetjük, hogy a 10^{-6} -os küszöbértékkel kapott pontosság elegendő a legtöbb célra; nagyon pontos eredményekhez 10^{-6} -nál kisebb ε -t kell alkalmaznunk.

A számításidőket tekintve megállapíthatjuk, hogy a várakozásoknak megfelelően a nagyobb n értékekre a CC egyenletek megoldásának időszükséglete lineárisan nő a rendszer méretével bármilyen ε mellett. $\varepsilon = 10^{-5}$ esetében a számításidőben az integráltranszformációk ideje a meghatározó. Az eredeti CCSD számítás költségei már hat szénatom felett nagyobbak, mint a lokális CCSD számításé. A vizsgált molekulákra 10^{-6} -os küszöbértéknél a CC egyenletek megoldásának és az integráltranszformációknak a számításideje összemérhető, de világosan látszik, hogy nagy molekuláknál az integráltranszformációk már hosszabb időt vesznek igénybe. Az eredeti CC módszerhez képest a lokális CC közelítés kilences szénatomszámtól olcsóbb. 10^{-7} -es küszöb mellett a lokális CC számításidejében – az adott méretű molekulákra – a CC egyenletek megoldása a meghatározó. Az áttörés az eredeti és a lokális CCSD módszer

6. fejezet: A CC módszerek skálázódásának csökkentése



6.2. ábra. Az LNO-CIM CCSD korrelációs energiák relatív hibája valamint az LNO-CIM és az eredeti CCSD számítások CPU ideje a C_nH_{2n+2} alkán molekulákra cc-pVDZ bázisban $\varepsilon = 10^{-5}$, 10^{-6} és 10^{-7} küszöbértékekkel.



6.3. ábra. Az LNO-CIM CCSDT(Q) perturbatív korrekciók relatív hibája valamint az LNO-CIM és az eredeti CCSDT(Q) számítások CPU ideje a C_nH_{2n+2} alkán molekulákra cc-pVDZ bázisban $\varepsilon = 10^{-5}$ küszöbértékkel.

számításidejében n = 15-nél következik be. A húszas szénatomszámú alkánnál a lokális CCSD sebessége az eredeti módszerhez képest 40-szer, 20-szor, illetve 3-szor gyorsabb $\varepsilon = 10^{-5}$, 10^{-6} , illetve 10^{-7} esetében. Megjegyezzük, hogy tapasztalataink szerint nagyobb bázisokban az áttörés előbb történik meg, és nagyobb molekulákra a gyorsulás is jóval nagyobb.

A lokális CCSDT(Q) közelítés teljesítményét a 6.3. ábrán követhetjük nyomon $\varepsilon = 10^{-5}$ -ös küszöbértéknél. A számításidőt egyértelműen a korrelációs járulékok számítása határozza meg, amely lineáris skálázódást mutat a rendszermérettel. Az integráltranszformációk számításideje elhanyagolható, ezért a teljes számításidő is gyakorlatilag lineárisan skálázódik. Az eredeti módszer-

6. fejezet: A CC módszerek skálázódásának csökkentése

hez képest a gyorsulás kifejezett: az eredeti számolást nem lehet végrehajtani butánnál nagyobb rendszerekre, míg a lokális CCSDT(Q) számítás eikozánra is belátható időn belül lefut. Az áttörés a számításidőben pedig már három szénatomnál bekövetkezik.

A lokális CCSDT(Q) közelítés pontosságát nehéz megítélni, mert csak az öt szénatomosnál kisebb molekulákra állnak rendelkezésre az eredeti módszerrel számított értékek. Normál butánra a (Q) korrekció relatív hibája 15.7 %. A CCSD, CCSD(T) és CCSDT módszerekre meghatározott görbék lefutása alapján valószínűsíthető, hogy a relatív hiba nem lépi át a 20 %-ot a nagyobb szénhidrogénekre sem. Mivel a (Q) korrekciók abszolút értéke általában nem túl nagy, pl. 2.1 és 4.2 mE_h dekánra, illetve eikozánra, és figyelembe véve a tapasztalatokat miszerint a CCSDT(Q) módszer szinte mindig túlbecsüli a négyszeres gerjesztések járulékát 10-20 %-kal [17], míg a lokális közelítés mindig alulbecsli azt, a 20 %-os relatív hiba elfogadható. A hibák kompenzációja miatt vélhetően a lokális közelítésben számított (Q) korrekció pontosabb becslését adja a négyszeres gerjesztések járulékának, mint az eredeti CCSDT(Q) modell.

Az itt ismertetett számítások mellett számos további tesztszámolást végeztünk az LNO-CIM közelítés teljesítményének vizsgálatára. A lineáris szénhidrogéneken kívül kvázi-két- és háromdimenziós molekulákat is tanulmányoztunk. Ilyen rendszerekre azt találtuk, hogy a lokális kölcsönható alterek mérete és a közelítés relatív hibája valamivel nagyobb, mint a hasonló méretű lineáris molekulák esetén, de az utóbbiakra levont általános következtetések igazak maradnak. A lokális közelítés teljesítményét reakcióhőkre is teszteltük. Tapasztalataink szerint a lokális CC módszerek jól működnek reakcióhőkre is. A kémiai pontosság (1 kcal/mol) eléréséhez elegendő az $\varepsilon = 10^{-6}$ -os küszöbérték, míg kJ/mol-os pontossághoz már kisebb ε szükséges.

A CIM közelítés nagy előnye, hogy lehetővé teszi a molekula kémiai szempontból érdekes részének valamint a molekula többi részének eltérő szinteken való leírását. Például, ha egy reakciót vizsgálunk, a hasadó kötést és környezetét kezelhetjük valamilyen magasabb rendű CC módszerrel, a molekula fennmaradó részét pedig egy alacsonyabb rendű CC vagy akár a HF módszerrel. Ehhez mindössze annyit kell tennünk, hogy a kötéshez és környezetéhez tartozó LMO-k lokális kölcsönható altereiben a magasabb rendű CC módszerrel számítjuk a korrelációs járulékokat, míg a többi altérben az alacsonyabb rendű módszert alkalmazzuk vagy nem is használunk korrelációs módszert. Tesztszámításaink azt mutatják, hogy egy kötés felszakadása esetén elegendő csupán az olyan atomokat és kötéseket a magasabb szinten kezelni, amelyeket legfeljebb három kötés választ el a hasadó kötéstől; a molekula többi része biztonsággal leírható a HF szinten is lényeges hiba okozása nélkül. Ez a lehetőség a lokális CC módszerek számításigényének további drasztikus csökkenését eredményezi.

7. fejezet

Relativisztikus CC és CI módszerek

7.1. Bevezető megjegyzések

A nemrelativisztikus kvantumkémia kielégítő leírását nyújtja a periódusos rendszer első három periódusának elemeiből álló rendszereknek. Azonban a legtöbb molekuláris tulajdonság nagy pontosságú meghatározásához még az ilyen rendszerek esetében sem hanyagolhatjuk el a relativisztikus hatásokat. Ha magasabb rendszámú elemeket tekintünk, a relativisztikus hatások egyre kifejezettebbé válnak, és a nehezebb elemeket tartalmazó molekuláknak már a kvalitatív tárgyalásához is a relativisztikus kvantummechanikára van szükség.

A relativisztikus kvantumkémiában leggyakrabban a Dirac-egyenlet időfüggetlen formájából indulunk ki [477], amely a Dirac–Coulomb (DC) közelítésben a

$$\hat{H}_{\rm DC} = \sum_{i} \left[c \, \boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}}_{i} + (\boldsymbol{\beta} - \mathbf{1}) \, m_{e} c^{2} \right] + \hat{V}_{\rm ee} + \hat{V}_{\rm ne}$$
(7.1)

DC Hamilton-operátor sajátértékegyenlete:

$$\dot{H}_{\rm DC}\Psi = E\Psi, \tag{7.2}$$

ahol c a fénysebesség, m_e az elektron tömege,

$$\hat{\mathbf{p}}_i = -\mathrm{i}\hbar \boldsymbol{\nabla}_i \tag{7.3}$$

az impulzusoperátor, α 4 × 4-es mátrixokból álló három elemű vektor,

$$\boldsymbol{\alpha} = (\boldsymbol{\alpha}_1, \boldsymbol{\alpha}_2, \boldsymbol{\alpha}_3) \qquad \boldsymbol{\alpha}_k = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma}_k \\ \boldsymbol{\sigma}_k & \mathbf{0} \end{pmatrix}$$
(7.4)

7. fejezet: Relativisztikus CC és CI módszerek

$$\boldsymbol{\sigma}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\sigma}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\sigma}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (7.5)$$

míg β pedig egy 4 × 4-es mátrix:

$$\boldsymbol{\beta} = \left(\begin{array}{cc} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{array}\right). \tag{7.6}$$

A \hat{V}_{ee} és \hat{V}_{ne} operátorok az elektronok (e) és a magok (n) Coulomb-kölcsönhatását írják le értelemszerűen. Mivel a DC Hamilton-operátorban 4×4 -es mátrixok jelennek meg, a hullámfüggvény is egy négyelemű vektor:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix}.$$
(7.7)

A közvetlenül a fenti formalizmusra épülő módszereket négykomponensű relativisztikus módszereknek nevezzük. Az irodalomban azonban számos közelítés ismeretes, amelyekben a DC Hamilton-operátort valamilyen transzformációval 2×2 -es blokkdiagonális formára hozzák [478–489]. Ekkor a hullámfüggvény egy kételemű vektor – az ilyen a közelítések a kétkomponensű relativisztikus módszerek. További elhanyagolások után a hullámfüggvény egykomponensűvé tehető – ezek a közelítések a skalár relativisztikus módszerek [490, 491].

A különböző relativisztikus közelítéseket a kvantumkémia különböző modelljeivel párosíthatjuk. A kettő vagy négykomponensű DC Hamilton-operátor a HF [492, 493] vagy a sűrűségfunkcionál [494–505] elmélettel kombinálva a relativisztikus effektusok kielégítő leírását nyújtja, azonban nehezebb elemekre az elektronkorreláció hatása is kifejezettebb, így a relativitás és a korreláció egyidejű kezelése szükséges. A relativisztikus ab initio korrelációs módszerek között meg kell említenünk a Visscher és munkatársai által kidolgozott Kramers-megszorított kettő és négykomponensű nyílt-, illetve zárthéjú CCSD(T) [506, 507], valamint a Fock-tér CC [508] implementációt; a Wang és Gauss [509], illetve a Lee [510] által javasolt kétkomponensű, effektív törzspotenciálokat használó CCSD(T) modelleket; az Eliav [511, 512] valamint a Chaudhuri [513, 514] és munkatársaik által kifejlesztett FS MRCC modelleket; a Fleig és munkatársai által implementált, az általánosított aktív tér koncepciójára épülő Kramers-megszorított négykomponensű CI módszereket [515–518]; a különböző relativisztikus MBPT közelítéseket [519–521]; a Stopkowicz és Gauss nevéhez fűződő DPT (direkt perturbációszámítás) implementációt [522]; a Miyajima-féle általánosított kvázidegenerált perturbációszámítást [523]; az Abe és munkatársai által kidolgozott relativisztikus CASPT2

7.2. Elmélet és implementáció

(teljes aktív térre épülő másodrendű perturbációszámítás) modellt [524]; és a Nakatsuka-féle relativisztikus kvantum Monte Carlo módszert [525].

Mint láthatjuk, számos relativisztikus korrelációs közelítés született, azonban magasabb rendű korrelációs módszert nem dolgoztak ki, és kevés figyelmet szenteltek a relativisztikus multireferencia modelleknek is. Ebben a fejezetben bemutatjuk, hogy automatizált technikáink miként adaptálhatók relativisztikus közelítésekre, és ezáltal hogyan implementálhatunk tetszőleges CC, CI, perturbatív CC és SRMRCC módszereket.

7.2. Elmélet és implementáció

Az általunk kifejlesztett általános relativisztikus CC program is a Diracegyenleten és a DC közelítésen alapszik, és a Visscher által a CCSD és CCSD(T) módszerekre kidolgozott elveket követi [506, 507, 526].

Gyakorlati szempontból a relativisztikus elméletben a legfontosabb különbség a nemrelativisztikus közelítéshez képest az, hogy a spinpályák helyett spinorokkal kell dolgoznunk, amelyek a 7.7. hullámfüggvényhez hasonlóan négykomponensű, komplex függvényekből álló vektorok [477]. Azonban a spinorokkal számított egy- és kételektron integrálok szerencsére már nem vektorok, hanem valós vagy komplex számok. Másik fontos különbség a nemrelativisztikus elmélethez képest a negatív energiájú spinorok megjelenése, amelyek – a Dirac-féle interpretáció szerint – a pozitronokhoz tartoznak. A korrelációs számításban ezeket a negatív energiájú spinorokat nem vesszük figyelembe, azaz a pozitron-elektron párok keltését elhanyagoljuk (no-pair approximation [506]). Ekkor a DC Hamilton-operátor másodkvantált formája hasonló alakú, mint a nemrelativisztikus másodkvantált Hamilton-operátor. Könnyen látszik, hogy a CC egyenletek a relativisztikus esetben is ugyanolyan alakúak, mint a nemrelativisztikus egyenletek, de a nemrelativisztikus Hamilton-operátor helyett a másodkvantált DC-féle operátort kell használnunk. Mivel a CC egyenletekben csak a spinorok integráljai jelennek meg, az egyenletek megoldásánál továbbra sem kell négykomponensű mennyiségekkel dolgoznunk.

A Dirac-egyenlet fontos tulajdonsága, hogy szimmetrikus az időtükrözésre nézve [477]. Az egyenlet minden megoldása legalább kétszeresen degenerált, és egy adott sajátértékhez tartozó sajátfüggvény időtükrözött párja is megoldás ugyanazzal a sajátértékkel. Ezeket a párokat Kramers-pároknak nevezzük. Az időtükrözésre való invarianciát legegyszerűbben úgy biztosíthatjuk, ha feltesszük, hogy a spinorok is Kramers-párokat alkotnak, azaz a spinorok energiája páronként azonos, és a pár két tagja időtükrözéssel egymásba vihető. Ezt Kramers-megszorításnak nevezik, amit mi is feltételeztünk az implementációnkban. Zárhéjú rendszerek esetén ez a megszorítás biztosítja, hogy egy CC

7. fejezet: Relativisztikus CC és CI módszerek

hullámfüggvény szimmetrikus legyen az időtükrözésre, azonban nyílthéjú rendszerekre a klaszteramplitúdókra további megszorításokat kellene eszközölni ennek teljesüléséhez. Tetszőleges CC hullámfüggvényekre ez nem triviális feladat [527], és ezzel itt nem foglalkozunk.

További fontos újdonság a relativisztikus elméletben, hogy a Hamiltonoperátor szimmetriacsoportja nem egy egyszerű pontcsoport, hanem a molekula pontcsoportjának kétszeres csoportja (double group [477]). A lényeges különbség a nemrelativisztikus kvantumkémiában használt pontcsoportok és kétszeres csoportjaik között, hogy az utóbbiakban eggyel több szimmetriaművelet van, amely a 2π -vel való forgatás. Ennek következményeként új típusú irrepek, az ún. fermion irrepek jelennek meg, amelyek általánosságban komplex értékűek. A spinorok mindig a fermion irrepek szerint transzformálódnak, és amennyiben feltesszük, hogy a spinorok Kramers-párokba rendeződnek, egy adott spinor és időtükrözött párja mindig olyan fermion irrepek szerint transzformálódik, amelyek komplex konjugáltjai egymásnak. Kódunk szimmetriaadaptálását a Visscher által kidolgozott elvek szerint végeztük Abel-féle kétszeres csoportokra [507, 526]. Bizonyítható, hogy ezekben a csoportokban az MO integrálok valósak, így a korrelációs számításban az összes mennyiség valós, ami egy négyszeres csökkenést jelent a számításigényben [526].

Vizsgáljuk meg, hogy milyen módosítások szükségesek általános CC kódunkban, hogy a fenti különbségeket figyelembe vegyük! A stringekre épülő technika alapvető elemei a relativisztikus esetben is alkalmazhatók. A spinorok indexeiből is képezhetünk stringekek; definiálhatjuk ezek szorzatát; használhatjuk ezeket a hullámfüggvény paramétereinek, integráloknak és intermediereknek az indexelésére; műveleteket végezhetünk a stringekkel indexelt mennyiségekkel. Így a program alapvető átírása nem szükséges, mindössze négy kisebb módosítást kell eszközölnünk.

Elsőként a relativisztikus Hamilton-operátor transzformált MO integráljaira van szükségünk. Ebből a célból interfészt építettünk ki programunk és a DIRAC kód [528] között. Az interfész segítségével megkaphatjuk mind az egyés kételektron integrálokat, mind a molekuláris tulajdonságok számításához szükséges integrálok többségét, amelyeket a DIRAC csomagban implementáltak. Az interfész meglehetősen rugalmas, lehetővé teszi a DC, de számos más közelítő relativisztikus Hamilton-operátor integráljainak átadását is. Így például végezhetünk számításokat a ZORA (zeroth-order regular approximation [529–531]), a Douglas–Kroll [532] vagy az ún. egzakt kétkomponensű (X2C) [533, 534] Hamilton-operátorokkal is.

A második pont, amely némi figyelmet érdemel, a relativisztikus kételektron integrálok alacsonyabb permutációs szimmetriája. A nemrelativisztikus kvantumkémiában – feltéve, hogy nincs külső mágneses tér – az MO-k valósak

7.2. Elmélet és implementáció

és a kételektron integráloknak nyolcszoros permutációs szimmetriája van:

$$\langle pq|rs \rangle = \langle rs|pq \rangle = \langle qp|sr \rangle = \langle sr|qp \rangle =$$

$$\langle ps|rq \rangle = \langle rq|ps \rangle = \langle sp|qr \rangle = \langle qr|sp \rangle$$

$$(7.8)$$

A relativisztikus esetben a pályák komplexek, és még akkor is, ha az integrálok valósak, csak négyszeres permutációs szimmetriával rendelkeznek:

$$\langle pq|rs \rangle = \langle rs|pq \rangle^* = \langle qp|sr \rangle = \langle sr|qp \rangle^*$$
(7.9)

Mint korábban láthattuk, implementációnk antiszimmetrizált integrálokra épül, melyek permutációs szimmetriáját az alábbi egyenlőségek adják meg:

$$\langle pq||rs\rangle = \langle rs||pq\rangle = \langle qp||sr\rangle = \langle sr||qp\rangle =$$

$$- \langle pq||sr\rangle = - \langle sr||pq\rangle = - \langle qp||rs\rangle = - \langle rs||qp\rangle$$
(7.10)

Mivel integráljaink valósak és kielégítik a 7.9. egyenlőségeket, a belőlük képzett antiszimmetrizált integrálok rendelkezni fognak az utóbbi összefüggéssel megadott permutációs szimmetriával. Ezért a relativisztikus integrálok eltérő permutációs szimmetriája nem igényel gyökeres változtatásokat kódunkban. Mindössze az integrálválogató rutint kell átírnunk, amely egy CC számítás elején a normálsorrendű Hamilton-operátor antiszimmetrizált listáit építi fel (lásd 1.1. ábra). A rutinban módosítani kell, minden olyan részt, ahol kihasználtuk az eredeti MO integrálok nyolcszoros szimmetriáját, és csak négyszeres szimmetriát tételezhetünk fel.

A harmadik probléma a spinváltozók szerinti integrálás hiánya. A nemrelativisztikus MO-k formálisan a térkoordinátáktól és a spinváltozóktól függő tényezők szorzataira bonthatók, és integráljaik számításánál a kétféle változó szerinti integrálást külön végezhetjük el. Következésképpen csak az olyan integrálok különböznek nullától, melyekben az azonos térbeli koordinátákkal rendelkező MO-k spinje is megegyezik. A DC és minden olyan közelítő relativisztikus Hamilton-operátornak, amely tartalmazza a spin-pálya kölcsönhatást, nincs meg az előbbi kedvező tulajdonsága, és az általános esetben a spinorok az összes lehetséges kombinációban előfordulhatnak egy integrálban. Az integrálok mellett új típusú intermedierek és klaszteramplitúdók is megjelennek. Automatizált programjainknak köszönhetően az újfajta listák kezelése nem okoz különösebb gondot. Ismét módosítanunk kell az integrálválogató rutint, hogy ne vegye figyelembe a spin szerinti integrálást, és építse fel az új típusú antiszimmetrizált listákat. Emellett az egyenleteket generáló algoritmusok kisebb módosítása szükséges, hogy az újfajta integrálokat, intermediereket és klaszteramplitúdókat tartalmazó tagokat is levezesse. A kód más részeinek

7. fejezet: Relativisztikus CC és CI módszerek

módosítása nem szükséges, a megfelelő kontrakciókat és egyéb műveleteket automatikusan elvégzi a program.

Végül a kétszeres csoport szimmetriát kell kihasználnunk. Míg az előző három feladat nem túl nehéz, a szimmetriaadaptálás valamivel több figyelmet és a kód alaposabb módosításait igényli. Egyrészről az Abel-féle pontcsoportok irrepjeinek szorzótáblája helyett az adott kétszeres csoport szorzótábláját kell használnunk. Ezt programunk – az integrálokkal együtt – a DIRAC kódtól kapja meg. Másrészről figyelembe kell vennünk, hogy a kétszeres csoportok fermion irrepjei komplex értékűek lehetnek. A komplex karakterek miatt – ellentétben a nemrelativisztikus elmélettel, ahol minden valós – nem mindegy, hogy egy spinor a bra vagy a ket állapotban jelenik meg. Ezért, ha egy tetszőleges mennyiség szimmetriáját kívánjuk meghatározni, a bra függvényben szereplő spinorok irrepjeinek komplex konjugáltját kell tekintenünk. Például egy $\langle pq|rs \rangle$ kételektron integrál a $\Gamma_p^* \otimes \Gamma_q^* \otimes \Gamma_r \otimes \Gamma_s$ irrep szerint transzformálódik. Mivel a klaszteramplitúdók formálisan a klaszteroperátor mátrixelemei, ezeknél a virtuális indexekhez tartozó irrepek konjugáltjaival kell számolni. Általánosságban minden indexhez, ami egy virtuális kvázi-keltő vagy egy betöltött kvázi-eltüntető operátorhoz tartozik a megfelelő komplex konjugált irrepet kell tekintetbe venni. Ezeknek a szabályoknak megfelelően egy $t_{\mathcal{T}}^{\mathcal{A}}$ klaszteramplitúdó akkor nem tűnik el, ha

$$\Gamma^*_{\mathcal{A}} \otimes \Gamma_{\mathcal{I}} = \Gamma_1 \,, \tag{7.11}$$

ahol Γ_1 a c
soport teljesen szimmetrikus irrepje. Egy $W_{\mathcal{KI}}^{\mathcal{CA}}$ intermedier esetében pedig a

$$\Gamma_{\mathcal{C}} \otimes \Gamma_{\mathcal{K}}^* \otimes \Gamma_{\mathcal{A}}^* \otimes \Gamma_{\mathcal{I}} = \Gamma_1 \tag{7.12}$$

megszorításnak kell teljesülnie.

A 7.11. és a 7.12. megszorítások figyelembevételéhez két lényeges változtatást kell végrehajtanunk. Első módosítás a klaszteramplitúdók és intermedierek címzését érinti. Ahogy az 1.6. alfejezetben ismertettük, a klaszteramplitúdókat a virtuális és betöltött stringek $\Gamma_{\mathcal{A}}$ és $\Gamma_{\mathcal{I}}$ irrepjei szerinti blokkokban tároljuk, míg az intermediereket a $\Gamma_{\mathcal{A}}$, $\Gamma_{\mathcal{I}}$ és a $\Gamma_{\mathcal{CK}} = \Gamma_{\mathcal{C}} \otimes \Gamma_{\mathcal{K}}$ irrepek szerint különítjük el. Ezeknek a mennyiségeknek a címzését át kell szerveznünk: a rutinokat, amelyek az egyes irrepkombinációkhoz tartozó blokkok kezdőcímeit számítják át kell írnunk, hogy a 7.11. és a 7.12. megszorítások érvényre jussanak, és az új típusú címeket kell a program többi részén használnunk. A második módosítás a legtöbb olyan rutint érinti, amely valamilyen műveletet végez a klaszteramplitúdókkal, illetve intermedierekkel – ide tartoznak a kontrakciós rutinok, az intermedierek transzponálására szolgáló rutinok, stb. Az 1.6. részben kifejtettük, hogy algoritmusainkban a stringekre futó ciklusokat mindig megelőzi az adott stringek irrepjeire futó ciklus, és ezeket szorítjuk meg úgy,

7.3. Alkalmazások

hogy az eltűnő mennyiségek szorzását elkerüljük. Ez utóbbi megszorításokat kell módosítanunk, hogy a fenti egyenlőségek teljesüljenek. Így például az 1.22. egyenlettel leírt kontrakcióra a $\Gamma_{\mathcal{B}} \otimes \Gamma_{\mathcal{J}} = \Gamma_{\mathcal{A}_t} \otimes \Gamma_{\mathcal{I}_t} = \Gamma_{\mathcal{C}} \otimes \Gamma_{\mathcal{K}} \otimes \Gamma_{\mathcal{A}_o} \otimes \Gamma_{\mathcal{I}_o}$ egyenlőségek helyett a $\Gamma_{\mathcal{B}}^* \otimes \Gamma_{\mathcal{J}} = \Gamma_{\mathcal{A}_t} \otimes \Gamma_{\mathcal{I}_t}^* = \Gamma_{\mathcal{C}} \otimes \Gamma_{\mathcal{K}}^* \otimes \Gamma_{\mathcal{A}_o} \otimes \Gamma_{\mathcal{I}_o}$ megszorításnak kell fennállnia a relativisztikus esetben. Programunkban minden érintett rutint meg kell vizsgálni és a megfelelő helyeken a komplex konjugált irrepekre kell hivatkozni.

A fentiekben ismertetett változtatásokkal lehetővé tettük a relativisztikus számításokat tetszőleges SR CC, SR CI, SRMRCC, MRCI, valamint az 5. fejezetben bemutatott összes perturbatív CC módszerrel. Az energiák mellett később lineáris válaszfüggvényeket és első deriváltakat is implementáltunk a nem perturbatív modellekre [36], így számos molekuláris tulajdonság relativisztikus számítása is elérhetővé vált.

7.3. Alkalmazások

Az új relativisztikus módszerek első alkalmazásaként tesztszámításokat végeztünk a IV. főcsoport elemeinek monoxidjaira, azaz a CO, SiO, GeO, SnO és PbO molekulákra, amelyeket már korábban is tanulmányoztak relativisztikus módszerekkel [535–539]. A relativisztikus hatások és az elektronkorreláció együttes figyelembevételét vizsgáltuk különböző tulajdonságok – teljes energiák, egyensúlyi geometriák és harmonikus rezgési frekvenciák – esetén. Mivel az alacsonyabb rendű korrelációs módszerek viselkedését már korábban is tesztelték relativisztikus számításokban [540–542], a magasabb rendű, háromszoros és négyszeres gerjesztéseket alkalmazó közelítéseket tanulmányoztuk. A magasrendű korreláció figyelembevétele elengedhetetlennek bizonyult a könnyebb elemekből álló rendszerekre végzett nagy pontosságú számításokban [12, 17, 18, 347, 372, 543, 544]. Azért, hogy az ilyen számításokat nehezebb molekulákra is kiterjeszthessük, nagyon fontos a relativitás figyelembevétele, és ehhez ismernünk kell a magasrendű korrelációs és a relativisztikus hatások együttes viselkedését. Mivel a nagy pontosságú számításokban az egyes járulékokat, azaz a CCSD(T)-CCSD, CCSDT-CCSD(T), CCSDT(Q)-CCSDT és CCSDTQ-CCSDT(Q) különbségeket külön kezelik és a lehető legnagyobb bázisban számolják, mi is ezeket a járulékokat tanulmányoztuk. Ezeket rendre a (T), T, (Q) és Q járulékoknak fogjuk nevezni. Észleléseinket a teljes energiák példáján mutatjuk be.

Számításainkban dupla- ζ (DZ) és tripla- ζ (TZ) típusú bázisokat használtunk. A C, O és Si atomokra a Dunning-féle cc-pCVDZ és cc-pCVTZ [214, 545, 546] bázisokat alkalmaztuk. Mivel ezek nem elérhetők nehezebb elemekre, a Ge, Sn és Pb atomokra a megfelelő Dyall-féle relativisztikus bázis [547–550]

7. fejezet: Relativisztikus CC és CI módszerek

került. A Dyall bázisok – ellentétben a Dunning-félékkel – nem kontraháltak, ezért, hogy következetesek legyünk, a Dunning bázisok függvényeit is kontrahálás nélkül használtuk. Számításainkat minden esetben a kísérleti kötéshossznál végeztük [551], amely rendre 1.128323, 1.509739, 1.624648, 1.832505 és 1.921813 Å a CO, SiO, GeO, SnO és PbO molekulákra. Minden számításban az atomok törzselektronjait befagyasztottuk, emellett a DZ bázisban a legmagasabb energiájú d alhéj elektronjait sem korreláltattuk.

A korrelációs járulékokat a vizsgált kétatomos molekulák teljes energiájához a 7.1. táblázatban mutatjuk be. Az eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy a rendszám növelésével a korrelációs járulékok nagysága általában növekszik. A korreláció fokozódó szerepét minden bizonnyal az okozza, hogy a csoportban lefele haladva a betöltött és a virtuális pályák közelebb kerülnek egymáshoz, ami a rendszerek multireferencia jellegét növeli. Jól ismert, hogy a relativisztikus járulék a teljes energiához durván egy nagyságrenddel nő, ha egy periódussal lejjebb lépünk a periódusos rendszerben. Ezzel szemben a relativisztikus hatás nagysága a vizsgált magasrendű korrelációs járulékokra nem mutat ennyire egyértelmű tendenciát, bár a 2. és az 5. periódus között a háromszoros, illetve a négyszeres gerjesztések teljes járulékára egyértelműen nő a rendszám növekedésével.

A DZ bázisban a négyszeres gerjesztések teljes járuléka egy nagyságrenddel kisebb, mint a háromszoros gerjesztéseké. Ez összhangban van a nemrelativisztikus számításokban észlelt, az előző fejezetekben bemutatott tendenciákkal. A CO és a SiO esetében – szintén a korábbi tapasztalatokkal megegyezően – a CCSDT(Q) közelítés jól működik, a (Q) korrekció 10-20%-os hibával közelíti a négyszeres gerjesztések teljes járulékát. A nehezebb rendszerekre viszont a (Q) korrekció hibája fokozatosan nő. A magasabb rendű relativisztikus és nemrelativisztikus járulékok különbsége a DZ bázisban, a PbO molekula kivételével nagyon kicsi. A (T) korrekció általában jól közelíti a háromszoros gerjesztések teljes járulékát, de a közelítés hibája függ a bázistól. A könnyebb molekulákra a DZ bázisban a (T) korrekció a teljes járulék kb. 95%-át visszaadja mind a relativisztikus, mind a nemrelativisztikus esetben. Ezzel szemben a PbO molekulára a nemrelativisztikus T járulék csaknem elhanyagolható, míg a relativisztikus esetben a T járulék a teljes CCSDT–CCSD különbség több, mint 10%-át teszi ki. Mindenesetre a (T) korrekció még a nehezebb rendszerekre sem mutat annyira gyenge teljesítményt, mint a (Q) korrekció. A TZ bázisban, a PbO kivételével a (T) és T járulékok nagyobbak, mint a kisebb bázisban, de az ólom-oxidhoz hasonló kiugró eltérés a relativisztikus és a nemrelativisztikus járulékok között nem fordul elő. Érdekes megfigyelni, hogy az SnO és a PbO molekulákra a Q járulék nagyobb, mint a T, ami a magasabb gerjesztések növekvő fontosságát jelzi a nehezebb elemekre.

A relativitás (T) járulékokra való hatását illetően levonhatjuk a következ-

7.3. Alkalmazások

| Molekula | Bázis | Járulék | Járulé | Járulék értéke | |
|----------|-------|--------------|---------|----------------|--------|
| | | típusa | Rel. | Nemrel. | |
| CO | DZ | (T) | -10.884 | -10.875 | -0.009 |
| | | Т | -0.529 | -0.530 | 0.001 |
| | | (Q) | -1.014 | -1.012 | -0.002 |
| | | Q | 0.098 | 0.098 | 0.000 |
| | TZ | (T) | -17.090 | -17.075 | -0.015 |
| | | Т | -0.227 | -0.229 | 0.002 |
| SiO | DZ | (T) | -11.504 | -11.485 | -0.019 |
| | | Т | -0.835 | -0.836 | 0.001 |
| | | (Q) | -1.477 | -1.475 | -0.002 |
| | | \mathbf{Q} | 0.274 | 0.273 | 0.001 |
| | TZ | (T) | -19.160 | -19.129 | -0.031 |
| | | Т | -0.294 | -0.298 | 0.004 |
| GeO | DZ | (T) | -13.757 | -13.679 | -0.078 |
| | | Т | -0.854 | -0.854 | 0.000 |
| | | (Q) | -1.978 | -1.970 | -0.008 |
| | | Q | 0.467 | 0.461 | 0.006 |
| | TZ | (T) | -26.113 | -25.768 | -0.345 |
| | | Т | 0.237 | 0.197 | 0.040 |
| SnO | DZ | (T) | -16.425 | -16.332 | -0.093 |
| | | Т | -0.762 | -0.771 | 0.009 |
| | | (Q) | -2.945 | -2.949 | 0.004 |
| | | Q | 0.956 | 0.936 | 0.020 |
| | TZ | (T) | -34.704 | -33.905 | -0.798 |
| | | Т | 0.907 | 0.776 | 0.131 |
| PbO | DZ | (T) | -15.030 | -16.407 | 1.377 |
| | | Т | -1.571 | -0.254 | -1.317 |
| | | (Q) | -2.841 | -2.884 | 0.043 |
| | | Q | 1.259 | 0.994 | 0.265 |
| | TZ | (T) | -35.629 | -34.968 | -0.661 |
| | | Т | 0.798 | 0.894 | -0.096 |

7.1. táblázat. Relativisztikus és nemrelativisztikus korrelációs járulékok m \mathbf{E}_h -ban a IV. főcsoport oxidjainak teljes energiáihoz.

tetést, hogy a 3. periódusig bezárólag a járulékot nyugodtan számíthatjuk nemrelativisztikus közelítésben, míg az 4. periódustól esetleg szükség lehet a relativisztikus hatások figyelembevételére, ha 1 kJ/mol-nál nagyobb pontosságra törekszünk. A T járulékokat tekintve a relativitás figyelembevételére

7. fejezet: Relativisztikus CC és CI módszerek

az 5. periódustól lehet szükség. A relativisztikus hatások elhanyagolhatók egészen az 5. periódusig, de a 6. periódusban már a négyszeres gerjesztések járulékát is célszerű relativisztikusan számolni, ha pontos eredményeket szeretnénk. Azonban a 4. periódustól a CCSDT(Q) módszer teljesítménye fokozatosan romlik, helyette a CCSDTQ módszer ajánlható a négyszeres gerjesztések járulékának számítására.

Megjegyezzük, hogy az új relativisztikus kódjaink első gyakorlati alkalmazásaként meghatároztuk az Al⁺ ion $3s^{2} {}^{1}S_{0}$ és $3s3p {}^{3}P_{0}$ állapotainak polarizálhatóságát a kísérletinél hozzávetőleg ötször nagyobb pontossággal [36]. Számításainak eredményeit felhasználva az egyik legfontosabb atomóra, az Al⁺ ion óra pontossága jelentősen növelhető. A kifejlesztett relativisztikus CC programnak számos további alkalmazása lehetséges. A magasrendű relativisztikus CC módszerek implementációja lehetővé teszi a nehezebb elemekből álló rendszerek tulajdonságainak nagy pontosságú meghatározását.

8. fejezet

Függelék

8.1. Tézisek

- Kifejlesztettem egy automatizált programozási technikát, amely lehetővé teszi bonyolult, aktív terekre épülő korrelációs módszerek hatékony implementálását. A kidolgozott algoritmusok segítségével mind a módszerek egyenleteinek levezetése, mind az egyenletek megoldása automatizáltan történik minimalizálva a számítás műveletigényét.
- 2. A kidolgozott automatizált technikát alkalmaztam az Adamowicz-, illetve a Mukherjee-féle multireferencia coupled-cluster (CC) módszerek implementálására. Megvizsgáltam a modellek teljesítőképességét és rámutattam a hibáikra. Javaslatot tettem az utóbbi módszer módosítására. Az új közelítés teljesítménye jobbnak bizonyult az eredeti módszerénél.
- 3. A kidolgozott automatizált technikát kiterjesztettem analitikus energiaderiváltak implementálására. Analitikus gradienseket és Hesse-mátrixokat fejlesztettem ki tetszőleges CC és konfigurációs kölcsönhatás (configuration interaction, CI) módszerekre. Ezáltal lehetővé vált számos molekuláris tulajdonság nagy pontosságú számítása.
- 4. A kidolgozott automatizált technikát kiterjesztettem gerjesztett állapotok tulajdonságainak implementálására. Gerjesztési energiákat, átmeneti momentumokat és analitikus gradienseket implementáltam tetszőleges CC és CI módszerekre. Ezáltal a gerjesztett állapotok tulajdonságainak nagy pontosságú számítása is lehetővé vált.
- 5. Kidolgoztam több perturbációs eljárást, amelyek lehetővé teszik tetszőleges gerjesztések közelítő figyelembevételét a CC elméletben. A kifejlesztett automatizált technika segítségével implementáltam a javasolt pertur-

8. fejezet: Függelék

batív modelleket. Az új módszerek alkalmazásával lényegesen nagyobb rendszerekre végezhetők nagy pontosságú számítások, mint korábban.

- 6. Kidolgoztam egy általános lokális CC közelítést, melynek segítségével tetszőleges CC módszer skálázódása jelentősen csökkenthető. A lokális CC séma a "klaszter a molekulában" (cluster-in-molecule) közelítésre és természetes pályák használatára épül. Az új módszer kifejlesztése tovább növeli a nagy pontossággal kezelhető rendszerek méretét.
- 7. A kidolgozott automatizált technikát kiterjesztettem relativisztikus korrelációs módszerek implementálására. Tetszőleges gerjesztéseket tartalmazó CC és CI modelleket és analitikus gradienseiket implementáltam relativisztikus közelítésben. Ezáltal lehetővé vált számos molekuláris tulajdonság nagy pontosságú számítása nehezebb elemekből álló rendszerekre is.

8.2. Köszönetnyilvánítás

Az értekezés alapjául szolgáló kutatásokban való közreműködésért Sanghamitra Das, Jürgen Gauss, Debashis Mukherjee, Huliyar S. Nataraj, Rolik Zoltán, Surján Péter, Szalay Péter és Luuk Visscher kollégáimnak tartozom köszönettel. A kutatómunkához nyújtott technikai segítségért Brátán Jánost illeti köszönet.

Irodalomjegyzék

Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

- Mihály Kállay, Péter G. Szalay, and Péter R. Surján: A general stateselective coupled-cluster algorithm, J. Chem. Phys. 117, 980 (2002).
- [2] Mihály Kállay, Jürgen Gauss, and Péter G. Szalay: Analytic first derivatives for general coupled-cluster and configuration interaction models, J. Chem. Phys. 119, 2991 (2003).
- [3] Mihály Kállay and Jürgen Gauss: Analytic second derivatives for general coupled-cluster and configuration interaction models, J. Chem. Phys. 120, 6841 (2004).
- [4] Mihály Kállay and Jürgen Gauss: Calculation of excited-state properties using general coupled-cluster and configuration-interaction models, J. Chem. Phys. 121, 9257 (2004).
- [5] Mihály Kállay and Jürgen Gauss: Approximate treatment of higher excitations in coupled-cluster theory, J. Chem. Phys. 123, 214105 (2005).
- [6] Mihály Kállay and Jürgen Gauss: Approximate treatment of higher excitations in coupled-cluster theory. II. Extension to general singledeterminant reference functions and improved approaches for the canonical Hartree–Fock case, J. Chem. Phys. 129, 144101 (2008).
- [7] Sanghamitra Das, Debashis Mukherjee, and Mihály Kállay: Full implementation and benchmark studies of Mukherjee's state-specific multireference coupled-cluster ansatz, J. Chem. Phys. 132, 074103 (2010).
- [8] Huliyar S. Nataraj, Mihály Kállay, and Lucas Visscher: General implementation of the relativistic coupled-cluster method, J. Chem. Phys. 133, 234109 (2010).
- [9] Sanghamitra Das, Mihály Kállay, and Debashis Mukherjee: Inclusion of selected higher excitations involving active orbitals in the state-specific

IRODALOMJEGYZÉK

multi-reference coupled-cluster theory, J. Chem. Phys. **133**, 234110 (2010).

[10] Zoltán Rolik and Mihály Kállay: A general-order local coupled-cluster method based on the cluster-in-molecule approach, J. Chem. Phys. 135, 104111 (2011).

Az értekezés témájához kapcsolódó, a PhD cím megszerzése óta publikált további közlemények

- [11] Bradley A. Flowers, Péter G. Szalay, Juana Vazquéz, John F. Stanton, Mihály Kállay, Jürgen Gauss, and Attila G. Császár: Benchmark thermochemistry of the hydroperoxyl radical, J. Phys. Chem. A 108, 3195 (2004).
- [12] A. Daniel Boese, Mikhal Oren, Onur Atasoylu, Jan M. L. Martin, Mihály Kállay, and Jürgen Gauss: W3 theory: Robust computational thermochemistry in the kJ/mol accuracy range, J. Chem. Phys. 120, 4129 (2004).
- [13] Péter G. Szalay, Lea S. Thøgersen, Jeppe Olsen, Mihály Kállay, and Jürgen Gauss: The equilibrium geometry of the ethynyl (CCH) radical, *J. Phys. Chem. A* 108, 3030 (2004).
- [14] Garnet K.-L. Chan, Mihály Kállay, and Jürgen Gauss: State-of-the-art density matrix renormalization group and coupled cluster theory studies of the nitrogen binding curve, J. Chem. Phys. 121, 6110 (2004).
- [15] Antonio Rizzo, Mihály Kállay, Jürgen Gauss, Filip Pawłowski, Poul Jørgensen, and Christof Hättig: The Cotton–Mouton effect of neon and argon gases revisited: a benchmark study using highly correlated coupled cluster wave functions, J. Chem. Phys. 121, 9461 (2004).
- [16] Timo Rajamäki, Mihály Kállay, Jozef Noga, Pierre Valiron, and Lauri Halonen: High excitations in coupled-cluster series: Vibrational energy levels of ammonia, *Mol. Phys.* **102**, 2297 (2004).
- [17] Attila Tajti, Péter G. Szalay, Attila G. Császár, Mihály Kállay, Jürgen Gauss, Edward F. Valeev, Bradley A. Flowers, Juana Vázquez, and John F. Stanton: HEAT: High accuracy Extrapolated Ab initio Thermochemistry, J. Chem. Phys. 121, 11599 (2004).

IRODALOMJEGYZÉK

- [18] Miriam Heckert, Mihály Kállay, and Jürgen Gauss: Molecular equilibrium geometries based on coupled-cluster calculations including quadruple excitations, *Mol. Phys.* **103**, 2109 (2005).
- [19] Yannick J. Bomble, Jamal C. Saeh, John F. Stanton, Péter G. Szalay, Mihály Kállay, and Jürgen Gauss: Equation-of-motion coupled-cluster methods for ionized states with an approximate treatment of triple excitations, J. Chem. Phys. 122, 154107 (2005).
- [20] Yannick J. Bomble, John F. Stanton, Mihály Kállay, and Jürgen Gauss: Coupled cluster methods including non-iterative approximate quadruple excitation corrections, J. Chem. Phys. 123, 054101 (2005).
- [21] Stefan Willitsch, Frédéric Merkt, Mihály Kállay, and Jürgen Gauss: Thermochemical properties of small open-shell systems: Experimental and high-level *ab initio* results for NH₂ and NH₂⁺, *Mol. Phys.* **104**, 1457 (2006).
- [22] Jozef Noga, Mihály Kállay, and Pierre Valiron: On the role of high excitations in the intermolecular potential of H₂-CO, *Mol. Phys.* 104, 2337 (2006).
- [23] Miriam Heckert, Mihály Kállay, David P. Tew, Wim Klopper, and Jürgen Gauss: Basis-set extrapolation techniques for the accurate calculation of molecular equilibrium geometries using coupled-cluster theory, J. Chem. Phys. 125, 044108 (2006).
- [24] Gyula Tasi, Róbert Izsák, Gergely Matisz, Attila G. Császár, Mihály Kállay, Branko Ruscic, and John F. Stanton: The origin of systematic error in the standard enthalpies of formation of hydrocarbons computed via atomization schemes, *ChemPhysChem* 7, 1664 (2006).
- [25] Yannick J. Bomble, Juana Vazquéz, Mihály Kállay, Christine Michauk, Péter G. Szalay, Attila G. Császár, Jürgen Gauss, and John F. Stanton: HEAT: High accuracy Extrapolated Ab initio Thermochemistry. II. Minor improvements to the protocol and a vital simplification, J. Chem. Phys. 125, 064108 (2006).
- [26] Jürgen Gauss, Attila Tajti, Mihály Kállay, John F. Stanton, and Péter G. Szalay: Analytic calculation of the diagonal Born-Oppenheimer correction within configuration-interaction and coupled-cluster theory, J. Chem. Phys. 125, 144111 (2006).
- [27] Mihály Kállay and Jürgen Gauss: Calculation of frequency-dependent polarizabilities using general coupled-cluster models, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 768, 71 (2006).

IRODALOMJEGYZÉK

- [28] Jürgen Gauss, Kenneth Ruud, and Mihály Kállay: Gauge-origin independent calculation of magnetizabilities and rotational g tensors at the coupled-cluster level, J. Chem. Phys. 127, 074101 (2007).
- [29] Darragh P. O'Neill, Mihály Kállay, and Jürgen Gauss: Calculation of frequency-dependent hyperpolarizabilities using general coupled-cluster models, J. Chem. Phys. 127, 134109 (2007).
- [30] Darragh P. O'Neill, Mihály Kállay, and Jürgen Gauss: Analytic evaluation of Raman intensities in coupled-cluster theory, *Mol. Phys.* 105, 2447 (2007).
- [31] Hans-Joachim Werner, Mihály Kállay, and Jürgen Gauss: The barrier height of the F + H₂ reaction revisited: Coupled-cluster and multireference configuration-interaction benchmark calculations, J. Chem. Phys. 128, 034305 (2008).
- [32] Ron Shepard, Gary S. Kedziora, Hans Lischka, Isaiah Shavitt, Thomas Müller, Péter G. Szalay, Mihály Kállay, and Michael Seth: The accuracy of molecular bond lengths computed by multireference electronic structure methods, *Chem. Phys.* **349**, 37 (2008).
- [33] Jürgen Gauss, Mihály Kállay, and Frank Neese: Calculation of electronic g-tensors using coupled-cluster theory, J. Phys. Chem. A 113, 11541 (2009).
- [34] József Csontos, Zoltán Rolik, Sanghamitra Das, and Mihály Kállay: High-accuracy thermochemistry of atmospherically important fluorinated and chlorinated methane derivatives, J. Phys. Chem. A 114, 13093 (2010).
- [35] Balázs Nagy, József Csontos, Mihály Kállay, and Gyula Tasi: Highaccuracy theoretical study on the thermochemistry of several formaldehyde derivatives, J. Phys. Chem. A 114, 13213 (2010).
- [36] Mihály Kállay, Huliyar S. Nataraj, Bijaya K. Sahoo, Bhanu P. Das, and Lucas Visscher: Relativistic general-order coupled-cluster method for high-precision calculations: Application to the Al⁺ atomic clock, *Phys. Rev. A* 83, 030503(R) (2011).
- [37] Zoltán Rolik and Mihály Kállay: Cost-reduction of high-order coupledcluster methods via active-space and orbital transformation techniques, *J. Chem. Phys.* **134**, 124111 (2011).

IRODALOMJEGYZÉK

- [38] Péter Szakács, József Csontos, Sanghamitra Das, and Mihály Kállay: High-accuracy theoretical thermochemistry of atmospherically important nitrogen oxide derivatives, J. Phys. Chem. A **115**, 3144 (2011).
- [39] József Csontos and Mihály Kállay: Benchmark theoretical study on the dissociation energy of chlorine, J. Phys. Chem. A 115, 7765 (2011).
- [40] Balázs Nagy, Péter Szakács, József Csontos, Gyula Tasi, and Mihály Kállay: High-accuracy theoretical thermochemistry of atmospherically important sulfur-containing molecules, J. Phys. Chem. A 115, 7823 (2011).
- [41] Michael E. Harding, Juana Vázquez, Jürgen Gauss, John F. Stanton, and Mihály Kállay: Towards highly accurate ab intio thermochemistry of larger systems: Benzene, J. Chem. Phys. 135, 044513 (2011).
- [42] Sanghamitra Das, Mihály Kállay, and Debashis Mukherjee: Superior performance of Mukherjee's state-specific multi-reference coupled-cluster theory at the singles and doubles truncation scheme with localized active orbitals, *Chem. Phys.* **392**, 83 (2012).

Egyéb hivatkozások

- [43] MRCC kvantumkémiai program. Az aktuális verziót lásd a http://www.mrcc.hu/ honlapon.
- [44] J. Čížek, J. Chem. Phys. 45, 4256 (1966).
- [45] R. J. Bartlett, in *Modern Electronic Structure Theory*, edited by D. R. Yarkony, volume 2, World Scientific, Singapore, 1995. p. 1047.
- [46] J. Gauss, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, edited by P. R. Schleyer, W. L. Jorgensen, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner, and W. Thiel, Wiley, New York, 1998, p. 615.
- [47] T. D. Crawford and H. F. Schaefer III, Rev. Comp. Chem. 14, 33 (1999).
- [48] G. D. Purvis III and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 76, 1910 (1982).
- [49] Y. S. Lee, S. A. Kucharski, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 81, 5906 (1984).
- [50] J. Noga and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 86, 7041 (1987).
- [51] S. A. Kucharski and R. J. Bartlett, *Theor. Chim. Acta* 80, 387 (1991).

IRODALOMJEGYZÉK

- [52] S. A. Kucharski and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 97, 4282 (1992).
- [53] N. Oliphant and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. 94, 1229 (1991).
- [54] M. Musiał, S. A. Kucharski, and R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett. 320, 542 (2000).
- [55] B. G. Adams and J. Paldus, *Phys. Rev. A* **20**, 1 (1979).
- [56] J. Paldus, J. Chem. Phys. 67, 303 (1977).
- [57] X. Li and J. Paldus, J. Chem. Phys. 101, 8812 (1994).
- [58] B. Jeziorski and J. Paldus, J. Chem. Phys. 88, 5673 (1988).
- [59] G. E. Scuseria, A. C. Scheiner, T. J. Lee, J. E. Rice, and H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 86, 2881 (1987).
- [60] G. E. Scuseria, C. L. Janssen, and H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 89, 7382 (1988).
- [61] G. E. Scuseria and H. F. Schaefer III, Chem. Phys. Lett. 152, 382 (1988).
- [62] M. Nooijen and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 104, 2652 (1996).
- [63] C. L. Janssen and H. F. Schaefer III, Theor. Chim. Acta 79, 1 (1991).
- [64] P. Jankowski and B. Jeziorski, J. Chem. Phys. 111, 1857 (1999).
- [65] J. Cížek and J. Paldus, Int. J. Quantum Chem. 5, 359 (1971).
- [66] J. Goldstone, Proc. Roy. Soc. Ser. A 239, 267 (1957).
- [67] H. M. Hugenholtz, *Physica* 23, 481 (1957).
- [68] B. H. Brandow, Rev. Mod. Phys. 99, 771 (1967).
- [69] J. Paldus and J. Cížek, Adv. Quant. Chem. 9, 105 (1975).
- [70] R. J. Bartlett and D. M. Silver, Int. J. Quantum Chem. S9, 183 (1975).
- [71] S. A. Kucharski and R. J. Bartlett, Adv. Quant. Chem. 18, 281 (1986).
- [72] J. Paldus and H. C. Wong, *Comput. Phys. Commun.* 6, 1 (1973).
- [73] Z. Csépes and J. Pipek, J. Comput. Phys. 77, 1 (1988).
- [74] F. E. Harris, Int. J. Quantum Chem. 75, 593 (1999).
- [75] G. D. Purvis III and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 75, 1284 (1981).
- [76] P. Piecuch and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. 100, 5857 (1994).

IRODALOMJEGYZÉK

- [77] B. G. Adams, K. Jankowski, and J. Paldus, Phys. Rev. A 24, 2316 (1981).
- [78] G. E. Scuseria, T. J. Lee, and H. F. Schaefer III, Chem. Phys. Lett. 130, 236 (1986).
- [79] R. A. Chiles and C. E. Dysktra, J. Chem. Phys. 74, 4544 (1981).
- [80] J. Sánchez-Marin, I. Nebot-Gil, J.-P. Malrieu, J. L. Heully, and D. Maynau, *Theor. Chim. Acta* 95, 215 (1997).
- [81] T. P. Živković, Int. J. Quantum Chem. S11, 413 (1977).
- [82] T. P. Živković and H. J. Monkhorst, J. Math. Phys. 19, 1007 (1978).
- [83] K. Kowalski and K. Jankowski, Chem. Phys. Lett. 290, 180 (1998).
- [84] K. Jankowski and K. Kowalski, J. Chem. Phys. 110, 3714 (1999).
- [85] K. Jankowski and K. Kowalski, J. Chem. Phys. 110, 9345 (1999).
- [86] K. Jankowski and K. Kowalski, J. Chem. Phys. 111, 2940 (1999).
- [87] K. Jankowski and K. Kowalski, J. Chem. Phys. 111, 2952 (1999).
- [88] P. Piecuch and K. Kowalski, in *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*, edited by J. Leszczyński, volume 5, World Scientific, Singapore, 2000.
- [89] P. J. Knowles and N. C. Handy, Chem. Phys. Lett. 111, 315 (1984).
- [90] J. Olsen, B. O. Roos, P. Jørgensen, and H. J. A. Jensen, J. Chem. Phys. 89, 2185 (1988).
- [91] S. Zarrabian, C. R. Sarma, and J. Paldus, Chem. Phys. Lett. 155, 183 (1989).
- [92] G. L. Bendazzoli and S. Evangelisti, J. Chem. Phys. 98, 3141 (1993).
- [93] C. D. Sherrill and H. F. Schaefer III, Adv. Quant. Chem. 34, 143 (1999).
- [94] P. E. M. Siegbahn, Chem. Phys. Lett. 109, 417 (1984).
- [95] R. J. Harrison and S. Zarrabian, Chem. Phys. Lett. 158, 393 (1989).
- [96] S. Hirata and R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **321**, 216 (2000).
- [97] M. Kállay and P. R. Surján, J. Chem. Phys. 113, 1359 (2000).
- [98] J. Olsen, J. Chem. Phys. **113**, 7140 (2000).

IRODALOMJEGYZÉK

- [99] S. Hirata, M. Nooijen, and R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett. 326, 255 (2000).
- [100] S. Hirata, M. Nooijen, and R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett. 328, 459 (2000).
- [101] S. Hirata, M. Nooijen, I. Grabowski, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 114, 3919 (2001).
- [102] J. W. Krogh and J. Olsen, Chem. Phys. Lett. 344, 578 (2001).
- [103] P. R. Surján and M. Kállay, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 547, 145 (2001).
- [104] M. Kállay and P. R. Surján, J. Chem. Phys. 115, 2945 (2001).
- [105] Reprezentatív példákért lásd a következő referenciákat: 11–13, 16, 17, 21, 22, 24, 25, 34, 35, 38, 40, 41, 353–360.
- [106] S. Hirata, J. Phys. Chem. A 107, 9887 (2003).
- [107] S. Hirata, J. Chem. Phys. **121**, 51 (2004).
- [108] M. Hanrath, J. Chem. Phys. **123**, 084102 (2005).
- [109] S. Hirata, P.-D. Fan, A. A. Auer, M. Nooijen, and P. Piecuch, J. Chem. Phys. 121, 12197 (2004).
- [110] S. Hirata, J. Chem. Phys. **122**, 094105 (2005).
- [111] D. I. Lyakh, V. V. Ivanov, and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. 122, 024108 (2005).
- [112] V. V. Ivanov, L. Adamowicz, and D. I. Lyakh, J. Chem. Phys. 124, 184302 (2006).
- [113] P. D. Fan and S. Hirata, J. Chem. Phys. 124, 104108 (2006).
- [114] F. A. Evangelista, W. D. Allen, and H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 125, 154113 (2006).
- [115] T. Shiozaki, K. Hirao, and S. Hirata, J. Chem. Phys. 126, 244106 (2007).
- [116] F. A. Evangelista, W. D. Allen, and H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 127, 024102 (2007).
- [117] M. L. Abrams and C. D. Sherrill, *Chem. Phys. Lett.* **404**, 284 (2005).
- [118] M. Hanrath, Chem. Phys. Lett. 420, 426 (2006).

IRODALOMJEGYZÉK

- [119] M. L. Abrams and C. D. Sherrill, *Mol. Phys.* **103**, 3315 (2005).
- [120] A. A. Auer, G. Baumgartner, D. E. Bernholdt, A. Bibireata, V. Choppella, D. Cociorva, X. Y. Gao, R. Harrison, S. K. S. Krishnan, C. C. Lam, Q. D. Lu, M. Nooijen, R. Pitzer, J. Ramanujam, P. Sadayappan, and A. Sibiryakov, *Mol. Phys.* **104**, 211 (2006).
- [121] V. V. Ivanov, L. Adamowicz, and D. I. Lyakh, Coll. Czech. Chem. Comm. 70, 1017 (2005).
- [122] S. Hirata, *Theor. Chim. Acta* **116**, 2 (2006).
- [123] M. Wladyslawski and M. Nooijen, Adv. Quant. Chem. 49, 1 (2006).
- [124] P. Piecuch, S. Hirata, K. Kowalski, P. D. Fan, and T. L. Windus, Int. J. Quantum Chem. 106, 79 (2006).
- [125] P. D. Fan, M. Kamiya, and S. Hirata, J. Chem. Theor. Comp. 3, 1036 (2007).
- [126] S. Hirata, T. Yanai, W. A. de Jong, T. Nakajima, and K. Hirao, J. Chem. Phys. 120, 3297 (2004).
- [127] S. Hirata, T. Yanai, R. J. Harrison, M. Kamiya, and P.-D. Fan, J. Chem. Phys. 126, 024104 (2007).
- [128] D. I. Lyakh, V. V. Ivanov, and L. Adamowicz, Mol. Phys. 105, 1335 (2007).
- [129] M. Hanrath, J. Chem. Phys. 128, 154118 (2008).
- [130] T. Shiozaki, M. Kamiya, S. Hirata, and E. F. Valeev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 3358 (2008).
- [131] T. Shiozaki, M. Kamiya, S. Hirata, and E. F. Valeev, J. Chem. Phys. 130 (2009).
- [132] M. Hanrath and A. Engels-Putzka, J. Chem. Phys. 133, 064108 (2010).
- [133] J. A. Parkhill and M. Head-Gordon, *Mol. Phys.* **108**, 513 (2010).
- [134] A. Engels-Putzka and M. Hanrath, J. Chem. Phys. 134, 124106 (2011).
- [135] J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 94, 4334 (1991).
- [136] J. Gauss, J. F. Stanton, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 95, 2623 (1991).

IRODALOMJEGYZÉK

- [137] W. Duch, J. Phys. A 18, 3283 (1985).
- [138] T. Yanai and G. K.-L. Chan, J. Chem. Phys. 124, 194106 (2006).
- [139] J. Paldus, in *Relativistic and electron correlation effects in molecules and solids*, edited by G. L. Malli, Plenum, New York, 1994.
- [140] B. Jeziorski and H. J. Monkhorst, Phys. Rev. A 24, 1668 (1981).
- [141] S. A. Kucharski and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 95, 8227 (1991).
- [142] M. Nooijen, J. Chem. Phys. 104, 2638 (1996).
- [143] L. Meissner and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 92, 561 (1990).
- [144] C. Bloch, Nucl. Phys. 6, 329 (1958).
- [145] I. Lindgren, J. Phys. B 7, 2441 (1974).
- [146] P. Durand and J. P. Malrieu, Adv. Chem. Phys. 67, 321 (1987).
- [147] T. H. Schucan and H. A. Weidenmuller, Ann. Phys. 73, 108 (1972).
- [148] R. Offerman, W. Ey, and H. Kümmel, Nucl. Phys. A 273, 349 (1976).
- [149] D. Mukherjee, R. K. Moitra, and A. Mukhopadhyay, Mol. Phys. 33, 955 (1977).
- [150] I. Lindgren, Int. J. Quantum Chem. S12, 33 (1978).
- [151] W. Kutzelnigg, J. Chem. Phys. 80, 822 (1984).
- [152] L. Stolarczyk and H. J. Monkhorst, Phys. Rev. A 32, 725 (1985).
- [153] D. Mukherjee and S. Pal, Adv. Quant. Chem. 20, 291 (1989).
- [154] P. G. Szalay and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 101, 4936 (1994).
- [155] P. Piecuch and J. Paldus, *Theor. Chim. Acta* 83, 69 (1992).
- [156] P. Piecuch and J. Paldus, J. Chem. Phys. 101, 5875 (1994).
- [157] J. Paldus, P. Piecuch, L. Pylypow, and B. Jeziorski, *Phys. Rev. A* 47, 2738 (1993).
- [158] K. Kowalski and P. Piecuch, Chem. Phys. Lett. 334, 89 (2001).
- [159] F. E. Harris, Int. J. Quantum Chem. S11, 403 (1977).
- [160] J. Paldus, J. Cížek, M. Saute, and A. Laforgue, *Phys. Rev. A* 17, 805 (1978).

IRODALOMJEGYZÉK

- [161] M. Saute, J. Paldus, and J. Cížek, Int. J. Quantum Chem. 15, 463 (1979).
- [162] H. Nakatsuji and K. Hirao, J. Chem. Phys. 68, 2053 (1978).
- [163] A. Banerjee and J. Simons, Int. J. Quantum Chem. 19, 207 (1981).
- [164] A. Banerjee and J. Simons, J. Chem. Phys. 76, 4548 (1982).
- [165] H. Baker and M. A. Robb, *Mol. Phys.* 50, 1077 (1983).
- [166] M. R. Hoffmann and J. Simons, J. Chem. Phys. 88, 993 (1988).
- [167] W. D. Laidig, P. Saxe, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 86, 887 (1987).
- [168] P. Piecuch, N. Oliphant, and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. 99, 1875 (1993).
- [169] P. Piecuch, S. A. Kucharski, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 110, 6103 (1999).
- [170] V. V. Ivanov and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. 112, 9258 (2000).
- [171] L. Adamowicz, J.-P. Malrieu, and V. V. Ivanov, J. Chem. Phys. 112, 10075 (2000).
- [172] V. V. Ivanov and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. 113, 8503 (2000).
- [173] U. S. Mahapatra, B. Datta, and D. Mukherjee, J. Chem. Phys. 110, 6171 (1999).
- [174] U. S. Mahapatra, B. Datta, B. Bandyopadhyay, and D. Mukherjee, Adv. Quant. Chem. 30, 163 (1998).
- [175] W. Kutzelnigg and D. Mukherjee, J. Chem. Phys. 110, 2800 (1999).
- [176] J. Mášik and I. Hubač, Adv. Quant. Chem. **31**, 75 (1999).
- [177] X. Li and J. Paldus, J. Chem. Phys. 107, 6257 (1997).
- [178] M. Nooijen, Int. J. Mol. Sci. 3, 656 (2002).
- [179] H. J. Monkhorst, Int. J. Quantum Chem. S11, 421 (1977).
- [180] K. Emrich, Nucl. Phys. A **351**, 379 (1981).
- [181] H. Sekino and R. J. Bartlett, Int. J. Quantum Chem. S18, 255 (1984).
- [182] J. F. Stanton and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 98, 7029 (1993).
- [183] K. Kowalski and P. Piecuch, J. Chem. Phys. 115, 643 (2001).
- [184] K. Kowalski and P. Piecuch, Chem. Phys. Lett. 347, 237 (2001).
- [185] J. D. Watts and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 101, 3073 (1994).
- [186] P. G. Szalay, Towards state-specific formulation of multireference coupled-cluster theory: Coupled electron pair approximations (CEPA) leading to multireference configuration interaction (MR-CI) type equations, in *Modern Ideas in Coupled-Cluster Methods*, edited by R. Bartlett, pages 81–123, Singapore, 1997, World Scientific.
- [187] B. Kirtman, J. Chem. Phys. 75, 798 (1981).
- [188] J.-P. Malrieu, P. Durand, and J. P. Daudey, J. Phys. A 18, 809 (1985).
- [189] J. P. Daudey, J. L. Heully, and J.-P. Malrieu, J. Chem. Phys. 99, 1240 (1993).
- [190] J.-P. Malrieu, J. P. Daudey, and R. Caballol, J. Chem. Phys. 101, 8908 (1994).
- [191] L. Adamowicz and J.-P. Malrieu, J. Chem. Phys. 105, 9240 (1996).
- [192] P. Piecuch and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. 100, 5792 (1994).
- [193] P. Piecuch, S. A. Kucharski, and V. Špirko, J. Chem. Phys. 110, 5634 (1999).
- [194] K. Kowalski and P. Piecuch, J. Chem. Phys. 113, 8490 (2000).
- [195] P. Piecuch and L. Adamowicz, *Chem. Phys. Lett.* **221**, 121 (1994).
- [196] L. Adamowicz, P. Piecuch, and K. B. Ghose, Mol. Phys. 94, 225 (1998).
- [197] P. Piecuch and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. 102, 898 (1995).
- [198] K. B. Ghose, P. Piecuch, and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. 103, 9331 (1995).
- [199] K. Kowalski and P. Piecuch, Chem. Phys. Lett. 344, 165 (2001).
- [200] U. S. Mahapatra, B. Datta, and D. Mukherjee, Mol. Phys. 94, 157 (1998).
- [201] E. Prochnow, F. A. Evangelista, H. F. Schaefer III, W. D. Allen, and J. Gauss, J. Chem. Phys. 131, 064109 (2009).
- [202] S. Chattopadhyay, U. S. Mahapatra, B. Datta, and D. Mukherjee, *Chem. Phys. Lett.* 357, 426 (2002).

- [203] U. S. Mahapatra, B. Datta, and D. Mukherjee, *Chem. Phys. Lett.* 299, 42 (1999).
- [204] U. S. Mahapatra, S. Chattopadhyay, and R. K. Chaudhuri, J. Chem. Phys. 130, 014101 (2009).
- [205] J. Mášik, I. Hubač, and P. Mach, J. Chem. Phys. 108, 6571 (1998).
- [206] I. Hubač, J. Pittner, and P. Cársky, J. Chem. Phys. 112, 8779 (2000).
- [207] J. Pittner, H. V. Gonzalez, R. J. Gdanitz, and P. Cársky, *Chem. Phys. Lett.* 386, 211 (2004).
- [208] K. Bhaskaran-Nair, O. Demel, and J. Pittner, J. Chem. Phys. 132, 154105 (2010).
- [209] O. Demel, K. Bhaskaran-Nair, and J. Pittner, J. Chem. Phys. 133, 134106 (2010).
- [210] R. Gdanitz and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **143**, 413 (1988).
- [211] P. G. Szalay and R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **214**, 481 (1993).
- [212] P. G. Szalay and R. Bartlett, J. Chem. Phys. 103, 3600 (1995).
- [213] H. Lischka, R. Shepard, I. Shavitt, F. B. Brown, R. M. Pitzer, R. Ahlrichs, H.-J. Böhm, A. H. H. Chang, D. C. Comeau, R. Gdanitz, H. Dachsel, M. Dallos, C. Erhard, M. Ernzerhof, G. Gawboy, P. Höchtl, S. Irle, G. Kedziora, T. Kovar, T. Müller, V. Parasuk, M. Pepper, P. Scharf, H. Schiffer, M. Schindler, M. Schüler, E. Stahlberg, P. G. Szalay, and J.-G. Zhao, Columbus, an ab initio electronic structure program, release 5.7, 2001.
- [214] T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. 90, 1007 (1989).
- [215] J. Olsen, P. Jørgensen, H. Koch, A. Balková, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 104, 8007 (1996).
- [216] G. D. Purvis, R. Shepard, F. B. Brown, and R. J. Bartlett, Int. J. Quantum Chem. 23, 835 (1983).
- [217] P.-O. Widmark, P.-Å. Malmquist, and B. O. Roos, Theor. Chim. Acta 79, 419 (1991).
- [218] A. Engels-Putzka and M. Hanrath, Mol. Phys. 107, 143 (2009).
- [219] A. G. Taube and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 130, 144112 (2009).
- [220] F. A. Evangelista, személyes közlés (2009).

- [221] P. Pulay, in *Modern Electronic Structure Theory*, edited by D. R. Yarkony, volume 2, World Scientific, Singapore, 1995.
- [222] J. F. Stanton and J. Gauss, Int. Rev. Phys. Chem. 19, 61 (2000).
- [223] O. Christiansen, S. Coriani, J. Gauss, C. Hättig, P. Jørgensen, F. Pawłowski, and A. Rizzo, in *Non-Linear Optical Properties of Matter*, edited by M. G. Papadopoulos, J. Leszczynski, and A. Sadlej, page 51, Springer, Netherlands, 2006.
- [224] P. Pulay, Mol. Phys. 17, 197 (1969).
- [225] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, and J. S. Binkley, Int. J. Quantum Chem. 13, 225 (1979).
- [226] B. R. Brooks, W. D. Laidig, P. Saxe, J. D. Goddard, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **72**, 4652 (1980).
- [227] R. Krishnan, H. B. Schlegel, and J. A. Pople, J. Chem. Phys. 72, 4654 (1980).
- [228] Y. Osamura, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 75, 2919 (1981).
- [229] J. D. Goddard, N. C. Handy, and H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 71, 1525 (1979).
- [230] S. Kato and K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.* **65**, 19 (1979).
- [231] Y. Osamura, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 77, 383 (1982).
- [232] A. Dalgarno and A. L. Stewart, Proc. Roy. Soc. Ser. A 247, 245 (1958).
- [233] N. C. Handy and H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 81, 5031 (1984).
- [234] R. Shepard, Int. J. Quantum Chem. **31**, 33 (1987).
- [235] R. Shepard, H. Lischka, P. G. Szalay, T. Kovar, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. 96, 2085 (1992).
- [236] J. E. Rice and R. D. Amos, *Chem. Phys. Lett.* **122**, 585 (1985).
- [237] H. Lischka, R. Shepard, R. M. Pitzer, I. Shavitt, M. Dallos, T. Müller, P. G. Szalay, M. Seth, G. S. Kedziora, S. Yabushita, and Z. Zhang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 664 (2001).
- [238] H. Larsen, J. Olsen, P. Jørgensen, and J. Gauss, Chem. Phys. Lett. 342, 200 (2001).

- [239] J. M. L. Martin, Chem. Phys. Lett. 283, 283 (1998).
- [240] M. L. Leininger, C. D. Sherrill, W. D. Allen, and H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 108, 6717 (1998).
- [241] D. J. Fox, Y. Osamura, M. R. Hoffmann, J. F. Gaw, G. Fitzgerald, Y. Yamaguchi, and H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **102**, 17 (1983).
- [242] R. N. Camp, H. F. King, J. W. McIver, and D. Mullally, J. Chem. Phys. 79, 1088 (1983).
- [243] M. R. Hoffmann, D. J. Fox, J. F. Gaw, Y. Osamura, Y. Yamaguchi, R. S. Grev, G. Fitzgerald, H. F. Schaefer III, P. J. Knowles, and N. C. Handy, J. Chem. Phys. 80, 2660 (1984).
- [244] J. Olsen, A. M. Sánchez de Merás, H. J. A. Jensen, and P. Jørgensen, *Chem. Phys. Lett.* **154**, 380 (1989).
- [245] H. Koch and R. J. Harrison, J. Chem. Phys. 95, 7479 (1991).
- [246] G. L. Bendazzoli, V. Magnasco, G. Figari, and M. Rui, *Chem. Phys. Lett.* 330, 146 (2000).
- [247] H. Larsen, J. Olsen, P. Jørgensen, and O. Christiansen, J. Chem. Phys. 113, 6677 (2000).
- [248] M. L. Abrams and C. D. Sherrill, J. Chem. Phys. 118, 1604 (2003).
- [249] J. Gauss and K. Ruud, Int. J. Quantum Chem. 29, 437 (1995).
- [250] A. A. Auer, M. Pecul, and J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **368**, 172 (2003).
- [251] G. B. Fitzgerald, R. J. Harrison, W. D. Laidig, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 82, 4379 (1985).
- [252] G. B. Fitzgerald, R. J. Harrison, W. D. Laidig, and R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **117**, 433 (1985).
- [253] L. Adamowicz, W. D. Laidig, and R. J. Bartlett, Int. J. Quantum Chem. 26, 245 (1984).
- [254] J. Gauss and D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* **138**, 131 (1987).
- [255] E. A. Salter, G. W. Trucks, and R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett. 141, 61 (1987).
- [256] G. W. Trucks, J. D. Watts, E. A. Salter, and R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* 153, 490 (1988).

- [257] J. Gauss and D. Cremer, Chem. Phys. Lett. 153, 303 (1988).
- [258] A. C. Scheiner, G. E. Scuseria, J. E. Rice, T. J. Lee, and H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 87, 5361 (1987).
- [259] J. Gauss, W. J. Lauderdale, J. F. Stanton, J. D. Watts, and R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett. 182, 207 (1991).
- [260] G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. 94, 442 (1991).
- [261] T. J. Lee and A. P. Rendell, J. Chem. Phys. 94, 6219 (1991).
- [262] J. D. Watts, J. Gauss, and R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett. 200, 1 (1992).
- [263] G. E. Scuseria and H. F. Schaefer III, Chem. Phys. Lett. 146, 23 (1988).
- [264] J. Gauss and J. F. Stanton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 2047 (2000).
- [265] J. Gauss and J. F. Stanton, J. Chem. Phys. 116, 1773 (2002).
- [266] N. C. Handy, R. D. Amos, J. F. Gaw, J. E. Rice, and E. S. Simandiras, *Chem. Phys. Lett.* **120**, 151 (1985).
- [267] R. J. Harrison, G. B. Fitzgerald, W. D. Laidig, and R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **124**, 291 (1986).
- [268] E. A. Salter and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 90, 1767 (1989).
- [269] H. Koch, H. J. A. Jensen, P. Jørgensen, T. Helgaker, G. Scuseria, and H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 92, 4924 (1990).
- [270] J. Gauss and J. F. Stanton, *Chem. Phys. Lett.* **276**, 70 (1997).
- [271] P. G. Szalay, J. Gauss, and J. F. Stanton, Theor. Chim. Acta 100, 5 (1998).
- [272] J. Gauss, J. Chem. Phys. 116, 4773 (2002).
- [273] S. T. Epstein, J. Chem. Phys. 42, 2897 (1965).
- [274] F. London, J. Phys. Radium 8, 397 (1937).
- [275] H. Hameka, Mol. Phys. 1, 203 (1958).
- [276] R. Ditchfield, Mol. Phys. 27, 789 (1974).
- [277] K. Woliński, J. F. Hinton, and P. Pulay, J. Am. Chem. Soc. 112, 8251 (1990).
- [278] J. Gauss, Chem. Phys. Lett. **191**, 614 (1992).

- [279] J. Gauss, J. Chem. Phys. 99, 3629 (1993).
- [280] J. Gauss, Chem. Phys. Lett. 229, 198 (1994).
- [281] K. Ruud, T. Helgaker, R. Kobayashi, P. Jørgensen, K. L. Bak, and H. J. A. Jensen, J. Chem. Phys. 100, 8178 (1994).
- [282] J. Gauss and J. F. Stanton, J. Chem. Phys. 103, 3561 (1995).
- [283] J. Gauss and J. F. Stanton, J. Chem. Phys. 104, 2574 (1996).
- [284] P. G. Szalay, Int. J. Quantum Chem. 55, 151 (1995).
- [285] J. Arponen, Ann. Phys. (N.Y.) **151**, 311 (1983).
- [286] H. Koch and P. Jørgensen, J. Chem. Phys. 93, 3333 (1990).
- [287] J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, and R. J. Bartlett, Int. J. Quantum Chem. 44, 879 (1992).
- [288] CFOUR, a quantum chemical program package written by J. F. Stanton, J. Gauss, M. E. Harding, P. G. Szalay with contributions from A. A. Auer, R. J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D. E. Bernholdt, Y. J. Bomble, O. Christiansen, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, K. Klein, W. J. Lauderdale, D. A. Matthews, T. Metzroth, D. P. O'Neill, D. R. Price, E. Prochnow, K. Ruud, F. Schiffmann, S. Stopkowicz, J. Vázquez, F. Wang, J. D. Watts and the integral packages MOLECULE (J. Almlöf and P. R. Taylor), PROPS (P. R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, and J. Olsen), and ECP routines by A. V. Mitin and C. van Wüllen. For the current version, see http://www.cfour.de.
- [289] H. Lischka, R. Shepard, I. Shavitt, F. B. Brown, R. M. Pitzer, R. Ahlrichs, H.-J. Böhm, A. H. H. Chang, D. C. Comeau, R. Gdanitz, H. Dachsel, M. Dallos, C. Erhard, M. Ernzerhof, G. Gawboy, P. Höchtl, S. Irle, G. Kedziora, T. Kovar, T. Müller, V. Parasuk, M. Pepper, P. Scharf, H. Schiffer, M. Schindler, M. Schüler, E. Stahlberg, P. G. Szalay, and J.-G. Zhao, Columbus, an ab initio electronic structure program, release 5.9, 2001.
- [290] C. W. Bauschlicher Jr., P. R. Taylor, and P. J. Knowles, J. Chem. Phys. 85, 2779 (1986).
- [291] C. W. Bauschlicher Jr., S. R. Langhoff, P. R. Taylor, N. C. Handy, and P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* 85, 1469 (1986).

- [292] O. Christiansen, H. Koch, P. Jørgensen, and J. Olsen, Chem. Phys. Lett. 256, 185 (1996).
- [293] J. M. L. Martin, Chem. Phys. Lett. 292, 411 (1998).
- [294] A. Halkier, H. Larsen, J. Olsen, P. Jørgensen, and J. Gauss, J. Chem. Phys. 110, 734 (1999).
- [295] J. F. Stanton and J. Gauss, in *Recent Advances in Coupled-Cluster Methods*, edited by R. J. Bartlett, World Scientific, Singapore, 1997.
- [296] K. L. Bak, J. Gauss, P. Jørgensen, J. Olsen, T. Helgaker, and J. F. Stanton, J. Chem. Phys. 114, 6548 (2001).
- [297] K. P. Huber and G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [298] J. Gauss and J. F. Stanton, Adv. Chem. Phys. 123, 355 (2002).
- [299] L. Adamowicz and R. J. Bartlett, Int. J. Quantum Chem. S19, 217 (1986).
- [300] H. Koch, H. J. A. Jensen, P. Jørgensen, and T. Helgaker, J. Chem. Phys. 93, 3345 (1990).
- [301] R. J. Rico and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **213**, 224 (1993).
- [302] M. Takahashi and J. Paldus, J. Chem. Phys. 85, 1486 (1986).
- [303] J. Geertsen, M. Rittby, and R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett. 164, 57 (1989).
- [304] D. C. Comeau and R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **207**, 414 (1993).
- [305] J. F. Stanton and J. Gauss, J. Chem. Phys. 103, 1064 (1995).
- [306] L. Meissner and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 102, 7490 (1995).
- [307] M. Nooijen and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 107, 6812 (1997).
- [308] L. Meissner and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 94, 6670 (1991).
- [309] E. Dalgaard and H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. A* 28, 1217 (1983).
- [310] C. W. McCurdy, T. N. Rescigno, D. L. Yeager, and V. McKoy, in *Methods of Electronic Structure Theory*, edited by H. F. Schaefer III, Plenum, New York, 1977.
- [311] J. Simons and W. D. Smith, J. Chem. Phys. 58, 4899 (1973).

- [312] D. Mukherjee and P. K. Mukherjee, *Chem. Phys.* **39**, 325 (1979).
- [313] S. Ghosh, D. Mukherjee, and S. N. Bhattacharyya, *Chem. Phys.* 72, 161 (1982).
- [314] S. S. Z. Adman, S. N. Bhattacharyya, and D. Mukherjee, *Chem. Phys. Lett.* 85, 204 (1982).
- [315] H. Nakatsuji, Chem. Phys. Lett. 177, 331 (1991).
- [316] M. Ishida, K. Toyota, M. Ehara, M. J. Frisch, and H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. 120, 2593 (2004).
- [317] T. Helgaker and P. Jørgensen, Adv. Quant. Chem. 19, 183 (1988).
- [318] P. G. Szalay and J. Gauss, J. Chem. Phys. 112, 4027 (2000).
- [319] S. A. Kucharski, M. Włoch, M. Musiał, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 115, 8263 (2001).
- [320] Y. J. Bomble, K. W. Sattelmeyer, J. F. Stanton, and J. Gauss, J. Chem. Phys. 121, 5236 (2004).
- [321] K. Hald, P. Jørgensen, J. Olsen, and M. Jaszuński, J. Chem. Phys. 115, 671 (2001).
- [322] M. Head-Gordon, R. J. Rico, M. Oumi, and T. J. Lee, *Chem. Phys. Lett.* 219, 21 (1994).
- [323] J. D. Watts and R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **233**, 81 (1995).
- [324] J. D. Watts and R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett. 258, 581 (1996).
- [325] O. Christiansen, H. Koch, and P. Jørgensen, J. Chem. Phys. 103, 7429 (1995).
- [326] H. Koch, O. Christiansen, P. Jørgensen, A. M. Sánchez de Merás, and T. Helgaker, J. Chem. Phys. 106, 1808 (1997).
- [327] D. Mukherjee, Chem. Phys. Lett. **125**, 207 (1986).
- [328] D. Mukherjee, Int. J. Quantum Chem. S20, 409 (1986).
- [329] U. Kaldor, Int. J. Quantum Chem. **S20**, 445 (1986).
- [330] A. Balková and R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett. 193, 364 (1992).
- [331] J. Geertsen and J. Oddershede, J. Chem. Phys. 85, 2112 (1986).
- [332] M. Nooijen and J. G. Snijders, Int. J. Quantum Chem. 48, 15 (1993).

- [333] J. F. Stanton, J. Chem. Phys. 99, 8840 (1993).
- [334] J. F. Stanton and J. Gauss, J. Chem. Phys. 100, 4695 (1994).
- [335] J. F. Stanton and J. Gauss, *Theor. Chim. Acta* **91**, 267 (1995).
- [336] H. Koch, R. Kobayashi, A. Sánchez de Merás, and P. Jørgensen, J. Chem. Phys. 100, 4393 (1994).
- [337] O. Christiansen, A. Halkier, H. Koch, P. Jørgensen, and T. Helgaker, J. Chem. Phys. 108, 2801 (1998).
- [338] P. G. Szalay, T. Müller, and H. Lischka, Phys. Chem. Chem. Phys. 2, 2067 (2000).
- [339] C. W. Bauschlicher Jr., S. R. Langhoff, and P. R. Taylor, J. Chem. Phys. 88, 2540 (1988).
- [340] S. R. Langhoff, C. W. Bauschlicher Jr., and A. P. Rendell, J. Chem. Phys. 92, 3000 (1990).
- [341] O. Christiansen, P. Jørgensen, and C. Hättig, Int. J. Quantum Chem. 68, 1 (1998).
- [342] K. Hirao and H. Nakatsuji, J. Comp. Phys. 45, 246 (1982).
- [343] P. Cronstrand, O. Christiansen, P. Norman, and H. Ågren, Phys. Chem. Chem. Phys. 2, 5357 (2000).
- [344] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., and R. J. Harrison, J. Chem. Phys. 96, 6796 (1992).
- [345] S. A. Kucharski and R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett. **302**, 295 (1999).
- [346] S. A. Kucharski, M. Kolaski, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 114, 692 (2001).
- [347] T. A. Ruden, T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen, *Chem. Phys. Lett.* 371, 62 (2003).
- [348] M. S. Schuurman, W. D. Allen, P. v. R. Schleyer, and H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 122, 104302 (2005).
- [349] K. A. Peterson, B. C. Shepler, D. Figgen, and H. Stoll, J. Phys. Chem. A 110, 13877 (2006).
- [350] D. Feller, K. A. Peterson, and T. D. Crawford, J. Phys. Chem. 124, 054107 (2006).

- [351] T. Helgaker, T. A. Ruden, P. Jørgensen, J. Olsen, and W. Klopper, J. Phys. Org. Chem. 17, 913 (2004).
- [352] T. A. Ruden, T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen, J. Chem. Phys. 121, 5874 (2004).
- [353] N. L. Haworth, M. B. Sullivan, A. K. Wilson, J. M. L. Martin, and L. Radom, J. Phys. Chem. A 109, 9156 (2005).
- [354] G. Tarczay, T. A. Miller, G. Czakó, and A. G. Császár, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 2881 (2005).
- [355] P. G. Szalay, A. Tajti, and J. F. Stanton, Mol. Phys. 103, 2159 (2005).
- [356] J. Demaison, A. G. Császár, and A. Dehayem-Kamadjeu, J. Phys. Chem. A 110, 13609 (2006).
- [357] A. Karton, P. R. Taylor, and J. M. L. Martin, J. Chem. Phys. 127, 064104 (2007).
- [358] D. Feller and K. A. Peterson, J. Chem. Phys. 131, 154306 (2009).
- [359] C. Puzzarini and V. Barone, J. Chem. Theory Comput. 5, 2378 (2009).
- [360] A. Karton, I. Kaminker, and J. M. L. Martin, J. Phys. Chem. A 113, 7610 (2009).
- [361] A. Karton, E. Rabinovich, J. M. L. Martin, and B. Ruscic, J. Chem. Phys. 125, 144108 (2006).
- [362] M. E. Harding, J. Gauss, K. Pflüger, and H.-J. Werner, J. Phys. Chem. A 111, 13623 (2007).
- [363] A. Karton and J. M. L. Martin, Mol. Phys. 105, 2499 (2007).
- [364] J. J. Wilke, W. D. Allen, and H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 128, 074308 (2008).
- [365] S. Wheeler, D. Ess, and K. Houk, J. Phys. Chem. A 112, 1798 (2008).
- [366] A. C. Simmonett, F. A. Evangelista, W. D. Allen, and H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 127, 014306 (2007).
- [367] A. Karton, B. Ruscic, and J. M. L. Martin, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 811, 345 (2007).
- [368] S. E. Wheeler, K. A. Robertson, W. D. Allen, H. F. Schaefer III, Y. J. Bomble, and J. F. Stanton, J. Phys. Chem. A 111, 3819 (2007).

- [369] X. Zhang, A. T. Maccarone, M. R. Nimlos, S. Kato, V. M. Bierbaum, G. B. Ellison, B. Ruscic, A. C. Simmonett, W. D. Allen, and H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 126, 044312 (2007).
- [370] M. E. Harding, J. Vázquez, B. Ruscic, A. K. Wilson, J. Gauss, and J. F. Stanton, J. Chem. Phys. 128, 114111 (2008).
- [371] Q. K. Timerghazin, G. H. Peslherbe, and A. M. English, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 1532 (2008).
- [372] P. Schreiner, H. P. Reisenauer, F. C. Pickard, A. C. Simmonett, W. D. Allen, E. Mátyus, and A. G. Császár, *Nature* 453, 7197 (2008).
- [373] J. Paldus, J. Cížek, and I. Shavitt, *Phys. Rev. A* 5, 50 (1972).
- [374] R. J. Bartlett, Ann. Rev. Phys. Chem. 32, 359 (1981).
- [375] R. J. Bartlett, H. Sekino, and G. D. Purvis III, Chem. Phys. Lett. 98, 66 (1983).
- [376] M. Urban, J. Noga, S. J. Cole, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 83, 4041 (1985).
- [377] J. Noga, R. J. Bartlett, and M. Urban, Chem. Phys. Lett. 134, 126 (1987).
- [378] S. A. Kucharski and R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett. 158, 550 (1989).
- [379] R. J. Bartlett, J. D. Watts, S. A. Kucharski, and J. Noga, *Chem. Phys. Lett.* 165, 513 (1990).
- [380] J. D. Watts, J. Gauss, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 98, 8718 (1993).
- [381] S. A. Kucharski and R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.* **237**, 264 (1995).
- [382] S. R. Gwaltney, M. Nooijen, and R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett. 248, 189 (1996).
- [383] S. A. Kucharski and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 108, 5243 (1998).
- [384] S. A. Kucharski and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 108, 5255 (1998).
- [385] S. A. Kucharski and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 108, 9221 (1998).
- [386] V. Kvasnička, *Phys. Rev. A* **25**, 671 (1982).
- [387] K. Raghavachari, J. Chem. Phys. 82, 4607 (1982).

- [388] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479 (1989).
- [389] P. Piecuch and J. Paldus, *Theor. Chim. Acta* 78, 65 (1990).
- [390] P. Piecuch, S. Zarrabian, and J. Paldus, *Phys. Rev. B* 42, 3351 (1990).
- [391] G. E. Scuseria, Chem. Phys. Lett. 176, 27 (1991).
- [392] M. J. O. Deegan and P. J. Knowles, *Chem. Phys. Lett.* **227**, 321 (1994).
- [393] P. Piecuch, R. Toboła, and J. Paldus, Int. J. Quantum Chem. 55, 133 (1995).
- [394] P. Piecuch, R. Toboła, and J. Paldus, *Phys. Rev. A* 54, 1210 (1996).
- [395] J. F. Stanton and J. Gauss, *Theor. Chim. Acta* **93**, 303 (1996).
- [396] J. F. Stanton, Chem. Phys. Lett. 281, 130 (1997).
- [397] T. D. Crawford and J. F. Stanton, Int. J. Quantum Chem. 70, 601 (1998).
- [398] S. R. Gwaltney and M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. 323, 21 (2000).
- [399] S. R. Gwaltney, C. D. Sherrill, M. Head-Gordon, and A. I. Krylov, J. Chem. Phys. 113, 3548 (2000).
- [400] K. Kowalski and P. Piecuch, J. Chem. Phys. 113, 18 (2000).
- [401] S. R. Gwaltney and M. Head-Gordon, J. Chem. Phys. 115, 2014 (2001).
- [402] K. Kowalski and P. Piecuch, J. Chem. Phys. 116, 7411 (2002).
- [403] P. R. Surján, A. Szabados, and Z. Szekeres, Int. J. Quantum Chem. 90, 1309 (2002).
- [404] M. Rittby and R. J. Bartlett, J. Phys. Chem. 92, 3033 (1988).
- [405] J. A. Pople, M. Head-Gordon, and K. Raghavachari, J. Chem. Phys. 87, 5968 (1987).
- [406] K. Raghavachari, J. A. Pople, E. S. Replogle, and M. Head-Gordon, J. Phys. Chem. 94, 5579 (1990).
- [407] N. C. Handy, J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, and G. W. Trucks, *Chem. Phys. Lett.* 164, 185 (1989).
- [408] J. F. Stanton, J. Gauss, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 97, 5554 (1992).

- [409] K. Kowalski and P. Piecuch, J. Chem. Phys. 113, 18 (2000).
- [410] P. Piecuch and M. Wloch, J. Chem. Phys. 123, 224105 (2005).
- [411] K. Kowalski and P. Piecuch, J. Chem. Phys. 122, 074107 (2005).
- [412] Megjegyezzük, hogy a CCSDT[Q] módszert eredetileg Kucharski és Bartlett vezette be CCSDT(Q) néven [385], azonban mi ezt átneveztük CCSDT[Q]-ra a CCSD[T] modellhez való hasonlósága miatt [20].
- [413] P. O. Löwdin, J. Math. Phys. 3, 969 (1962).
- [414] L. M. Frantz and R. L. Mills, Nucl. Phys. 15, 16 (1960).
- [415] T. Kinoshita, O. Hino, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 119, 7756 (2003).
- [416] O. Hino, T. Kinoshita, and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 121, 1206 (2004).
- [417] H. Koch and A. M. Sánchez de Merás, J. Chem. Phys. 113, 508 (2000).
- [418] N. H. F. Beebe and J. Linderberg, Int. J. Quantum Chem. 7, 683 (1977).
- [419] H. Koch, A. Sánchez de Merás, and T. B. Pedersen, J. Chem. Phys. 118, 9481 (2003).
- [420] T. B. Pedersen, A. M. Sánchez de Merás, and H. Koch, J. Chem. Phys. 120, 8887 (2004).
- [421] L. Adamowicz and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. 86, 6314 (1987).
- [422] L. Adamowicz, R. J. Bartlett, and J. Sadlej, J. Chem. Phys. 88, 5749 (1988).
- [423] C. Sosa, J. Geersten, G. W. Trucks, R. J. Bartlett, and J. A. Franz, *Chem. Phys. Lett.* **159**, 148 (1989).
- [424] P. Neogrády, M. Pitoňák, and M. Urban, Mol. Phys. 103, 2141 (2005).
- [425] A. Landau, K. Khistyaev, S. Dolgikh, and A. I. Krylov, J. Chem. Phys. 132, 014109 (2010).
- [426] W. Meyer, J. Chem. Phys. 58, 1017 (1973).
- [427] R. Ahlrichs, H. Lischka, V. Staemmler, and W. Kutzelnigg, J. Chem. Phys. 62, 1225 (1975).
- [428] P. J. Hay, J. Chem. Phys. 59, 2468 (1973).

- [429] P. Pulay, Chem. Phys. Lett. 100, 151 (1983).
- [430] S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 296 (1960).
- [431] C. Edmiston and K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 457 (1963).
- [432] J. Pipek and P. Mezey, J. Chem. Phys. 90, 4916 (1989).
- [433] P. Pulay and S. Saebø, *Theor. Chim. Acta* **69**, 357 (1986).
- [434] S. Saebø and P. Pulay, J. Chem. Phys. 86, 914 (1987).
- [435] S. Saebø and P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* **113**, 13 (1985).
- [436] P. Y. Ayala and E. Scuseria, J. Chem. Phys. 110, 3660 (1999).
- [437] M. Häser and J. Almlöf, J. Chem. Phys. 110, 3660 (1999).
- [438] E. Scuseria and P. Y. Ayala, J. Chem. Phys. 111, 8330 (1999).
- [439] P. E. Maslen and M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. 283, 102 (1998).
- [440] P. E. Maslen and M. Head-Gordon, Mol. Phys. 103, 425 (2005).
- [441] C. Hampel and H.-J. Werner, J. Chem. Phys. 104, 6286 (1996).
- [442] M. Schütz, G. Hetzer, and H.-J. Werner, J. Chem. Phys. 111, 5691 (1999).
- [443] M. Schütz and H.-J. Werner, J. Chem. Phys. 114, 661 (2001).
- [444] M. Schütz and H.-J. Werner, Chem. Phys. Lett. 318, 370 (2000).
- [445] M. Schütz, J. Chem. Phys. 113, 9986 (2000).
- [446] M. Schütz, J. Chem. Phys. 116, 8772 (2002).
- [447] M. Schütz, Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 3941 (2002).
- [448] W. Förner, J. Ladik, P. Otto, and J. Cížek, Chem. Phys. 97, 251 (1985).
- [449] W. Förner, Chem. Phys. 114, 21 (1987).
- [450] H. Stoll, *Phys. Rev. B* **46**, 6700 (1992).
- [451] M. Yu, S. Kalvoda, and M. Dolg, *Chem. Phys.* **224**, 121 (1997).
- [452] C. Buth and B. Paulus, *Chem. Phys. Lett.* **398**, 44 (2004).
- [453] C. Willnauer and U. Birkenheuer, J. Chem. Phys. 120, 11910 (2004).
- [454] K. Rościszewski, K. Doll, B. Paulus, P. Fulde, and H. Stoll, *Phys. Rev.* B 57, 14667 (1998).

- [455] D. G. Federov and K. Kitaura, J. Chem. Phys. 123, 134103 (2005).
- [456] H. Stoll, Mol. Phys. 108, 243 (2010).
- [457] W. Li and S. Li, J. Chem. Phys. 121, 6649 (2004).
- [458] M. Kobayashi and H. Nakai, J. Chem. Phys. 129, 044103 (2008).
- [459] M. Ziółkowski, B. Jansík, T. Kjærgaard, and P. Jørgensen, J. Chem. Phys. 133, 014107 (2010).
- [460] N. Flocke and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **121**, 10935 (2004).
- [461] J. P. Foster and F. Weinhold, J. Am. Chem. Soc. 102, 7211 (2004).
- [462] S. Li, J. Ma, and Y. Jiang, J. Comput. Chem. 23, 237 (2002).
- [463] S. Li, W. Li, and J. Ma, Chin. J. Chem. 21, 1422 (2003).
- [464] S. Li, J. Shen, W. Li, and Y. Jiang, J. Chem. Phys. 125, 074109 (2006).
- [465] W. Li, P. Piecuch, J. R. Gour, and S. Li, J. Chem. Phys. 131, 114109 (2009).
- [466] W. Li and P. Piecuch, J. Phys. Chem. A 114, 6721 (2010).
- [467] W. Li and P. Piecuch, J. Phys. Chem. A 114, 8644 (2010).
- [468] P. Arora, W. Li, P. Piecuch, J. W. Evans, M. Albao, and M. S. Gordon, J. Phys. Chem. C 114, 12649 (2010).
- [469] C. Edmiston and M. Krauss, J. Chem. Phys. 45, 1833 (1966).
- [470] C. Edmiston and M. Krauss, J. Chem. Phys. 42, 1119 (1965).
- [471] F. Neese, F. Wennmohs, and A. Hansen, J. Chem. Phys. 130, 114108 (2009).
- [472] F. Neese, A. Hansen, and D. G. Liakos, J. Chem. Phys. 131, 064103 (2009).
- [473] P. Piecuch and M. Włoch, J. Chem. Phys. 123, 224105 (2005).
- [474] P. Piecuch, M. Włoch, J. R. Gour, and A. Kinal, Chem. Phys. Lett. 418, 467 (2006).
- [475] M. Włoch, J. R. Gour, and P. Piecuch, J. Phys. Chem. A 111, 11359 (2007).
- [476] J. M. Foster and S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 300 (1960).

- [477] K. G. Dyall and K. Fægri, Jr., Introduction to Relativistic Quantum Chemistry, Oxford University Press, Oxford, New York, 2007.
- [478] W. Liu, Mol. Phys. 108, 1679 (2010).
- [479] M. Barysz and A. J. Sadlej, J. Chem. Phys. 116, 2696 (2002).
- [480] A. Wolf, M. Reiher, and B. A. Hess, J. Chem. Phys. 117, 9215 (2002).
- [481] M. Filatov and D. Cremer, J. Chem. Phys. 119, 11526 (2003).
- [482] W. Kutzelnigg and W. Liu, J. Chem. Phys. 123, 241102 (2005).
- [483] W. Liu and D. Peng, J. Chem. Phys. **125**, 044102 (2006).
- [484] M. Iliaš and T. Saue, J. Chem. Phys. **126**, 064102 (2007).
- [485] D. Peng, W. Liu, Y. Xiao, and L. Cheng, J. Chem. Phys. 127, 104106 (2007).
- [486] W. Liu and D. Peng, J. Chem. Phys. 131, 031104 (2009).
- [487] K. G. Dyall, J. Chem. Phys. 100, 2118 (1994).
- [488] W. Kutzelnigg and W. Liu, J. Chem. Phys. 123, 241102 (2005).
- [489] W. Liu and W. Kutzelnigg, J. Chem. Phys. **126**, 114107 (2007).
- [490] M. Douglas and N. M. Kroll, Ann. Phys. (N.Y.) 82, 89 (1974).
- [491] B. A. Hess, *Phys. Rev. A* **33**, 3742 (1986).
- [492] G. L. Malli and J. Oreg, J. Chem. Phys. 63, 830 (1975).
- [493] P. Hafner, J. Phys. B 13, 3297 (1980).
- [494] W. Liu, G. Hong, D. Dai, L. Li, and M. Dolg, Theor. Chim. Acta 96, 75 (1997).
- [495] T. Yanai, H. Iikura, T. Nakajima, Y. Ishikawa, and K. Hirao, J. Chem. Phys. 115, 8267 (2001).
- [496] T. Saue and T. U. Helgaker, J. Comp. Chem. 23, 814 (2002).
- [497] H. M. Quiney and P. Belanzoni, J. Chem. Phys. 117, 5550 (2002).
- [498] L. Belpassi, F. Tarantelli, A. Sgamellotti, and H. M. Quiney, J. Chem. Phys. 122, 184109 (2005).
- [499] L. Belpassi, F. Tarantelli, A. Sgamellotti, and H. M. Quiney, J. Chem. Phys. 124, 124104 (2006).

- [500] L. Belpassi, F. Tarantelli, A. Sgamellotti, and H. M. Quiney, J. Chem. Phys. 128, 124108 (2008).
- [501] J. Gao, W. Liu, B. Song, and C. Liu, J. Chem. Phys. 121, 6658 (2004).
- [502] J. Gao, W. Zou, W. Liu, Y. Xiao, D. Peng, B. Song, and C. Liu, J. Chem. Phys. 123, 054102 (2005).
- [503] D. Peng, W. Zou, and W. Liu, J. Chem. Phys. 123, 144101 (2005).
- [504] Z. Li and W. Liu, J. Chem. Phys. 133, 064106 (2010).
- [505] R. Bast, H. J. A. Jensen, and T. Saue, Int. J. Quantum Chem. 109, 2091 (2009).
- [506] L. Visscher, K. G. Dyall, and T. J. Lee, Int. J. Quantum Chem. 29, 441 (1995).
- [507] L. Visscher, T. J. Lee, and K. G. Dyall, J. Chem. Phys. 105, 8769 (1996).
- [508] L. Visscher, E. Eliav, and U. Kaldor, J. Chem. Phys. 115, 9720 (2001).
- [509] F. Wang, J. Gauss, and C. van Wüllen, J. Chem. Phys. 129, 064113 (2008).
- [510] H.-S. Lee, Y.-K. Han, M. C. Kim, C. Bae, and Y. S. Lee, *Chem. Phys. Lett.* 293, 97 (1998).
- [511] E. Eliav, U. Kaldor, and Y. Ishikawa, *Phys. Rev. A* 49, 1724 (1994).
- [512] E. Eliav, U. Kaldor, and Y. Ishikawa, *Phys. Rev. A* 51, 225 (1995).
- [513] R. K. Chaudhuri, P. K. Panda, and B. P. Das, *Phys. Rev. A* 60, 246 (1999).
- [514] H. Merlitz, G. Gopakumar, R. K. Chaudhuri, B. P. Das, U. S. Mahapatra, and D. Mukherjee, *Phys. Rev. A* 63, 022507 (2001).
- [515] T. Fleig, J. Olsen, and C. M. Marian, J. Chem. Phys. 114, 4775 (2001).
- [516] T. Fleig, J. Olsen, and L. Visscher, J. Chem. Phys. 119, 2963 (2003).
- [517] T. Fleig, H. J. Aa. Jensen, J. Olsen, and L. Visscher, J. Chem. Phys. 124, 104106 (2006).
- [518] J. Thyssen, T. Fleig, and H. J. Aa. Jensen, J. Chem. Phys. 129, 034109 (2008).
- [519] Y. Ishikawa, H. Sekino, and R. Binning, Chem. Phys. Lett. 160, 206 (1989).

- [520] H. Quiney, I. Grant, and S. Wilson, J. Phys. B 23, 271 (1990).
- [521] K. G. Dyall, *Chem. Phys. Lett.* **224**, 186 (1994).
- [522] S. Stopkowicz and J. Gauss, J. Chem. Phys. 129, 164119 (2008).
- [523] M. Miyajima, Y. Watanabe, and H. Nakano, J. Chem. Phys. 124, 044101 (2006).
- [524] M. Abe, T. Nakajima, and K. Hirao, J. Chem. Phys. **125**, 234110 (2006).
- [525] Y. Nakatsuka, T. Nakajima, M. Nakata, and K. Hirao, J. Chem. Phys. 132, 054102 (2010).
- [526] L. Visscher, Chem. Phys. Lett. 253, 20 (1996).
- [527] T. Fleig, *Phys. Rev. A* **77**, 062503 (2008).
- [528] DIRAC08, a relativistic ab initio electronic structure program, development version (2010), written by L. Visscher, H. J. Aa. Jensen, and T. Saue, with new contributions from R. Bast, S. Dubillard, K. G. Dyall, U. Ekström, E. Eliav, T. Fleig, A. S. P. Gomes, T. U. Helgaker, J. Henriksson, M. Iliaš, Ch. R. Jacob, S. Knecht, P. Norman, J. Olsen, M. Pernpointner, K. Ruud, P. Sałek, and J. Sikkema (see http://dirac.chem.sdu.dk).
- [529] C. Chang, M. Pélissier, and P. Durand, Phys. Src. 34, 394 (1986).
- [530] J.-L. Heully, I. Lindgren, E. Lindroth, S. Lundqvist, and M. Mårtensson-Pendrill, J. Phys. B 19, 2799 (1986).
- [531] E. Van Lenthe, E. J. Baerends, and J. G. Snijders, J. Chem. Phys. 99, 4597 (1993).
- [532] M. Douglas and N. M. Kroll, Ann. Phys. (N.Y.) 82, 89 (1974).
- [533] M. Iliaš, H. J. A. Jensen, V. Kellö, B. O. Roos, and M. Urban, *Chem. Phys. Lett.* 408, 210 (2005).
- [534] M. Iliaš and T. Saue, J. Chem. Phys. **126**, 064102 (2009).
- [535] M. Dolg, A. Nicklass, and H. Stoll, J. Chem. Phys. 99, 3614 (1993).
- [536] V. Kellö and A. J. Sadlej, J. Chem. Phys. 98, 1345 (1993).
- [537] V. Kellö, A. J. Sadlej, and K. Fægri, J. Chem. Phys. 108, 2056 (1998).
- [538] A. Wolf, M. Reiher, and B. A. Hess, J. Chem. Phys. **120**, 8624 (2004).
- [539] K. G. Dyall, J. Chem. Phys. 98, 9678 (1993).

- [540] L. Visscher, J. Styszyński, and W. C. Nieuwpoort, J. Chem. Phys. 105, 1987 (1996).
- [541] L. Visscher and K. G. Dyall, J. Chem. Phys. 104, 9040 (1996).
- [542] W. A. de Jong, J. Styszyński, L. Visscher, and W. C. Nieuwpoort, J. Chem. Phys. 108, 5177 (1998).
- [543] K. L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen, T. Helgaker, and J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **317**, 116 (2000).
- [544] D. Feller, K. A. Peterson, and D. A. Dixon, J. Chem. Phys. 129, 204105 (2008).
- [545] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. 98, 1358 (1993).
- [546] K. A. Peterson and T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys. 117, 10548 (2002).
- [547] K. G. Dyall, *Theor. Chim. Acta* **99**, 366 (1998).
- [548] K. G. Dyall, Theor. Chim. Acta 108, 365 (2002).
- [549] K. G. Dyall, Theor. Chim. Acta 108, 335 (2002).
- [550] K. G. Dyall, Theor. Chim. Acta 115, 441 (2006).
- [551] NIST Standard Reference Database Number 69. Available at the following URL: http://webbook.nist.gov/chemistry/.