# Configuration - Interaction (CI)

## Technikai részletek

- Emlékeztető: $\Psi_{CI} = \Phi^{HF} + \sum_{ai} d_i^a \Phi_i^a + \sum_{abij} d_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \dots$

(átmeneti normálás)

$$\hat{H}_N \Psi_{CI} = \Delta E \, \Psi_{CI} \qquad \langle \Phi^{HF} | \,/$$

$$\sum_{abij} \langle \Phi^{HF} | \hat{H}_N | \Phi_{ij}^{ab} \rangle d_{ij}^{ab} = \Delta E$$

↑ átmeneti norm. + Brillouin-tétel

gyakorlatban a gerjesztési szinteket levágjuk:

$\Rightarrow$ méretkonzisztencia hiba

| | |
|---|---|
| CISD | $\sim n^6$ |
| CISDT | $\sim n^8$ |
| CISDTQ | $\sim n^{10}$ |
| $\vdots$ | |

$$\Psi^{CISD} = C_{HF} \Phi^{HF} + \sum_{ai} c_i^a \Phi_i^a + \sum_{abij} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$$

Variációs-elv: $E(\underline{c}) = \dfrac{\langle \Psi_{CISD} | \hat{H} | \Psi_{CISD} \rangle}{\langle \Psi_{CISD} | \Psi_{CISD} \rangle}$ ; $\dfrac{\partial E}{\partial \underline{c}} = 0$

$$\Longrightarrow \quad \underline{\underline{H}}\, \underline{c} = E \underline{c}$$

- A gyakorlatban $\underline{\underline{H}}$ mátrix nagy:

  pl: 10 betöltött pálya ($n_o$) és 200 bázisfv.-re ($n_v$) a $\underline{c}$ vektor dimenziója $\sim n_o^2 n_v^2 = 4 \times 10^6$

- A szimmetria kihasználásával ez csökkenthető:

Ha $G$ a molekula szimmetriacsoportja és $\hat{R} \in G$, akkor $[\hat{H}, \hat{R}] = 0$ és $\hat{H}$ sajátáll.-ai az $\hat{R}$ sajátáll.-ai is.

- Gyakorlatban a $G$ legnagyobb abeli alcsoportját szokták használni (1 dimenziós ábrázolások) ②

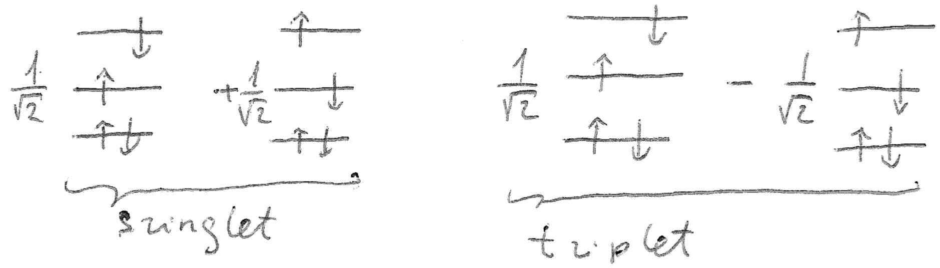
pl: $C_{2v}$ csop., a $\subseteq$ vektor elemeit rendezve:

$$\underline{\underline{H}} = \begin{pmatrix} A_1 & & & \emptyset \\ & A_2 & & \\ & & B_1 & \\ \emptyset & & & B_2 \end{pmatrix}$$

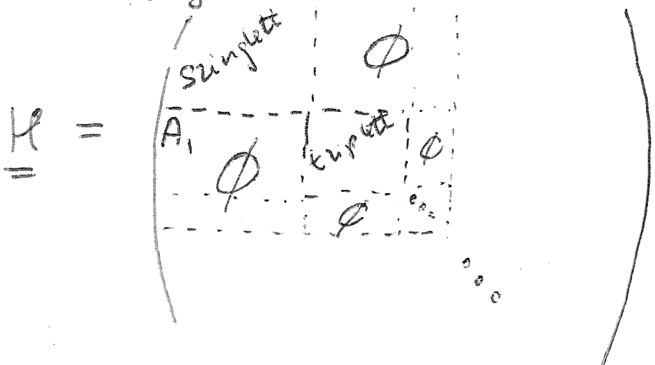
- Tovább redukálható a probléma a spin figyelembevételével:

$$[\hat{H}, \hat{S}_z] = 0 \; ; \; [\hat{H}, \hat{S}^2] = 0$$

$\Rightarrow$ Egyszerű determinánsok helyett érdemes lehet spinadaptált kombinációkat használni:




~ Spin és szimmetria-adaptált kombinációk: configuration state functions (CSFs)




- Általában az így kapott mátrix még mindig túl nagy $\Rightarrow$ Direkt CI módszerek

A cél a $\underline{H}$ mátrix egy v. néhány alapállapothoz közeli sajátértékének meghatározása

• Nagy mátrixok sajátérték problémája

a, „Hatványsorok" módszere:

„Legyen $\underline{x}$ a kiinduló vektor

$\underline{x}$, $\underline{\underline{H}}\underline{x}$, $\underline{\underline{H}}^2\underline{x}$, $\underline{\underline{H}}^3\underline{x}$, $\underline{\underline{H}}^4\underline{x}$, .... sorozat (Krylov-sor)

a legnagyobb abszolút értékű s. állapothoz tart: $\hat{H}^m = \sum_I E_I^m |\Phi_I\rangle\langle\Phi_I|$,

ha $|E_0| > |E_1| > |E_2| > \dots \Rightarrow |E_0|^m \gg |E_1|^m$
$|E_0|^m \gg |E_2|^m$,
$\vdots$

$H^m \underline{x} \cong E_I^m |\Phi_I\rangle \cdot \langle\Phi_I|\underline{x}\rangle$ nagy m értékekre.

~ lassú konvergencia, ha $|E_0|$ nem sokkal nagyobb mint a többi $|E_i|$

b, Lánczos-algoritmus

a $a_0\underline{x} + a_1\underline{\underline{H}}\underline{x} + a_2\underline{\underline{H}}^2\underline{x} + a_3\underline{\underline{H}}^3\underline{x} + \dots$

alakban keressük a sajátvektorokat

c, Davidson-algoritmus

$$\Phi = \sum_I c_I |I\rangle$$

$$E(\underline{c}) = \frac{\sum_{KL} c_K H_{KL} c_L}{\sum_J c_J^2}$$

Tfh. E minimuma a $\underline{c}+\underline{\delta}$-nál van:

$$\left.\frac{dE(\underline{c})}{dc_I}\right|_{\underline{c}+\underline{\delta}} = 0$$

$$\frac{dE}{dc_I} = \frac{\sum_K c_K H_{KI} + \sum_L H_{IL} c_L - 2c_I \sum_{KL} c_K H_{KL} c_L}{\left(\sum_J c_J\right)^2}$$

$$\sum_L H_{IL}(c_L+\delta_L) - (c_I+\delta_I)\overbrace{\sum_{KL}(c_K+\delta_K)H_{KL}(c_L+\delta_L)}^{E(c)+\mathcal{O}(\delta^2)} = 0$$

Vizsgáljuk meg a $\delta$-ban lineáris közelítést!

Tfh. $\|\underline{c}\|^2=1$ és $\underline{c}\cdot\underline{\delta}=0$ (nem érdemes a $\underline{c}$-vel párhuzamos korrekciót venni)

$\Rightarrow \|\underline{c}+\underline{\delta}\|^2 = 1+\mathcal{O}(\delta^2)$

$$\sum_{KL}(c_K+\delta_K)H_{KL}(c_L+\delta_L) = \underbrace{(\underline{c}+\underline{\delta})\underline{\underline{H}}(\underline{c}+\underline{\delta})}_{E(\underline{c}+\underline{\delta})} = E(\underline{c})+\mathcal{O}(\delta^2)$$

Legyen $\delta_I\neq 0$, de $\forall$ más $\delta_J=0$ $\Rightarrow$

$$\sum_L H_{IL}c_L - c_I E(\underline{c}) + H_{II}\cdot\delta_I - E(\underline{c})\delta_I = 0$$

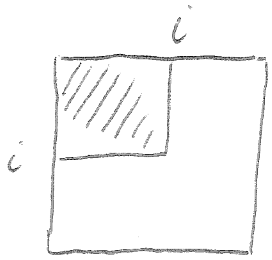
$$\delta_I = \frac{\sum_L (H_{IL}-E(\underline{c})\delta_{IL})c_L}{E(\underline{c})-H_{II}}$$

A cél egy ortonorm. bázis meghatározása, amin a keresett $\Phi$ áll. kifejthető:

$$\Phi = \sum d_\ell \Phi^{(\ell)}$$

Az algoritmus ($i$-edik lépés):

1. $\underline{\sigma} = \underline{\underline{H}}\cdot\underline{c}^{(i)}$ $\left(\Phi^{(i)} = \sum_I c_I^{(i)}|I\rangle\right)$
2. $H_{i\ell} = H_{\ell i} = \langle\underline{\sigma}|\underline{c}^{(\ell)}\rangle$, $\ell = 1,2,\dots,i$ ;




3. A „kis" $\underline{H}$ mátrix diagonalizálása
   $\Rightarrow$ $E$, $\underline{d}$ a keresett áll. energiája és a sajátv.-ának aktuális közelítése:
   Ha $d_i<\varepsilon$, EXIT
   $$\Phi = \sum_{\ell=1}^{i} d_\ell \Phi^{(\ell)}$$
4. Korrekció a $\Phi$-hez:
   $$\underline{\delta}_I = \hat{R}(\hat{H}-E)\Phi, \text{ ahol } \hat{R} = \sum_I \frac{|I\rangle\langle I|}{E-H_{II}}$$
5. Ortogonalizáljuk a $\underline{\sigma}$ vektort a $\Phi^{(\ell)}$, $\ell=1,2,\dots,i$ vektorokra és normáljuk $\Rightarrow \Phi^{(i+1)}$, GOTO 1

# Spinoperátorok másodkvantált alakja
(közbevetés...)

- emlékeztető:

$$\hat{S}_i = \sum_{j=1}^{n_{e^-}} \hat{s}_i(j) \;, \quad i = x, y, z$$

$$\hat{s}_z(j)\,\varphi_\sigma(j) = \begin{cases} \frac{1}{2}\varphi_\sigma \,, & \sigma = \alpha \\ -\frac{1}{2}\varphi_\sigma \,, & \sigma = \beta \end{cases} \qquad (\hbar = 1)$$

$$\hat{S}^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$$

$$\hat{S}^2\,{}^{2S+1}\Psi_{m_s}(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_{n_{e^-}}) = S(S+1)\,{}^{2S+1}\Psi_{m_s}(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots) \;, \; S = 0, \tfrac{1}{2}, 1, \tfrac{3}{2}, \dots$$

$$\hat{S}_z\,{}^{2S+1}\Psi_{m_s}(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots) = m_s\,{}^{2S+1}\Psi_{m_s}(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots) \;, \; m_s = -S, -S+1, \dots, S$$

$$\hat{S}^+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y \;, \quad \hat{S}^- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y$$

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hat{S}_z \;, \dots$$

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_x] = 0 \;, \dots \Rightarrow [\hat{S}^2, \hat{S}^+] = 0 \;, \; [\hat{S}^2, \hat{S}^-] = 0$$

$$\hat{S}^2 = \hat{S}^+\hat{S}^- + \hat{S}_z(\hat{S}_z - 1)$$

$$\hat{S}^-\,{}^{2S+1}\Psi_{m_s} = \sqrt{S(S+1) - m_s(m_s-1)}\;{}^{2S+1}\Psi_{m_s-1}$$

$$\hat{S}^+\,{}^{2S+1}\Psi_{m_s} = \sqrt{S(S+1) - m_s(m_s+1)}\;{}^{2S+1}\Psi_{m_s+1}$$

$$\hat{s}^-\varphi_\alpha = \varphi_\beta \;, \quad \hat{s}^-\varphi_\beta = 0 \;, \quad \hat{s}^+\varphi_\alpha = 0 \;, \quad \hat{s}^+\varphi_\beta = \varphi_\alpha$$

- másodkvantált alak

$$\hat{H}_{1e^-} = \sum_i \hat{h}(i) \Longleftrightarrow \sum_{i,j} \langle \varphi_i | \hat{h} | \varphi_j \rangle\, i^+ j^-$$

$$\hat{S}_z = \sum_{i\sigma j\sigma'} \underbrace{\langle \varphi_{i\sigma}(1) | \hat{s}_z(1) | \varphi_{j\sigma'}(1) \rangle}_{\begin{cases} \frac{1}{2}\delta_{\sigma\sigma'}\delta_{ij}, \text{ ha } \sigma = \alpha \\ -\frac{1}{2}\delta_{\sigma\sigma'}\delta_{ij}, \text{ ha } \sigma = \beta \end{cases}} i_\sigma^+ j_{\sigma'}^- = \frac{1}{2}\sum_i (i_\alpha^+ i_\alpha^- - i_\beta^+ i_\beta^-)$$

$$\hat{S}^+ = \sum_i i_\alpha^+ i_\beta^- \;, \quad \hat{S}^- = \sum_i i_\beta^+ i_\alpha^- \quad \sim \text{hasonlóan}$$

$\Rightarrow \hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}^2$ ezekből származtatható!

- Az $\hat{E}$ operátor

$$\hat{H} = \sum_{pq\sigma} h_{p_\sigma q_\sigma} p_\sigma^+ q_\sigma^- + \frac{1}{2} \sum_{\substack{pqrs \\ \sigma_1 \sigma_2}} \langle p_{\sigma_1} q_{\sigma_2} | s_{\sigma_1} r_{\sigma_2} \rangle p_{\sigma_1}^+ q_{\sigma_2}^+ r_{\sigma_2}^- s_{\sigma_1}^-$$

$$= \sum_{pq} h_{pq} \underbrace{\left( p_\alpha^+ q_\alpha^- + p_\beta^+ q_\beta^- \right)}_{\hat{E}_{pq} = \hat{E}_{pq}^\alpha + \hat{E}_{pq}^\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{pqrs \\ \sigma_1 \sigma_2}} \langle p_{\sigma_1} q_{\sigma_2} | s_{\sigma_1} r_{\sigma_2} \rangle \left( p_{\sigma_1}^+ s_{\sigma_1}^- q_{\sigma_2}^+ r_{\sigma_2}^- - \underbrace{\delta_{s_{\sigma_1} q_{\sigma_2}}}_{\delta_{sq} \delta_{\sigma_1 \sigma_2}} p_{\sigma_1}^+ r_{\sigma_2}^- \right)$$

$$= \sum_{pq} h_{pq} \hat{E}_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | sr \rangle \left( \hat{E}_{ps} \hat{E}_{qr} - \delta_{sq} \hat{E}_{pr} \right)$$

- $\hat{E}_{pq}$ az unitér csoport generátora
- spinadaptált gerjesztő operátor:
  $[\hat{S}^2, \hat{E}_{pq}] = 0$

- Determináns alapú megközelítés

$$\Phi = \sum_I C_I |I\rangle, \qquad |I\rangle = |\underbrace{p_\alpha q_\alpha \ldots r_\alpha}_{I_\alpha}, \underbrace{s_\beta t_\beta \ldots v_\beta}_{I_\beta}\rangle$$

$$\Phi = \sum_{I_\alpha I_\beta} C_{I_\alpha I_\beta} |I_\alpha I_\beta\rangle$$

$$\hat{H}\Phi = \sum_{I_\alpha I_\beta} \sigma_{I_\alpha I_\beta} |I_\alpha I_\beta\rangle$$

~ a betöltött $\alpha$ ill. $\beta$ spinű pályák listái „string”-ek

$$\hat{H} = \hat{H}_{\alpha\alpha} + \hat{H}_{\beta\beta} + \hat{H}_{\alpha\beta}$$

$\underline{\sigma} = \underline{\underline{H}}\,\underline{C}$, $\quad \underline{\sigma} = \underline{\sigma}^{\alpha\alpha} + \underline{\sigma}^{\beta\beta} + \underline{\sigma}^{\alpha\beta}$, ahol pl. $\underline{\sigma}^{\alpha\alpha} = \hat{H}_{\alpha\alpha} \underline{C}$

$$\sigma_{I_\alpha I_\beta}^{\beta\beta} = \langle I_\alpha I_\beta | \sum_{pq} h_{pq} \hat{E}_{pq}^\beta + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | sr \rangle \left( \hat{E}_{ps}^\beta \hat{E}_{qr}^\beta - \delta_{sq} \hat{E}_{pr}^\beta \right) \cdot \sum_{J_\alpha J_\beta} C_{J_\alpha J_\beta} |J_\alpha J_\beta\rangle$$

$$\hat{E}_{pq}^\beta = p_\beta^+ q_\beta^- \qquad \text{„} \langle I_\beta | \hat{E}_{pq}^\beta | J_\beta \rangle \text{” !!!}$$

$$= \sum_{J_\beta} \left\{ \sum_{pq} h_{pq} \langle I_\alpha I_\beta | \hat{E}_{pq}^\beta | I_\alpha J_\beta \rangle - \frac{1}{2} \sum_{pqr} \langle pq | qr \rangle \langle I_\alpha I_\beta | E_{pr}^\beta | I_\alpha J_\beta \rangle + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | sr \rangle \langle I_\alpha I_\beta | \hat{E}_{ps}^\beta E_{qr}^\beta | I_\alpha J_\beta \rangle \right\} C_{I_\alpha J_\beta}$$

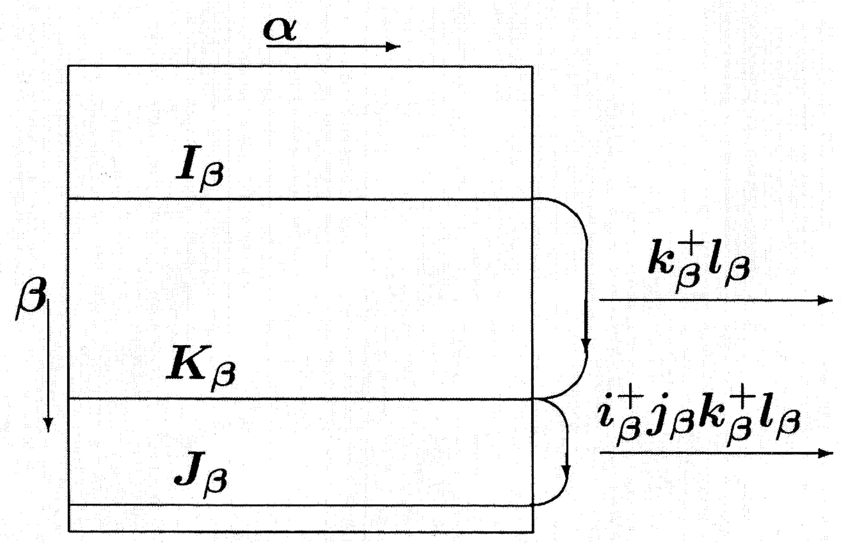
$$= \sum_{J_\beta} F_{J_\beta}^{I_\beta} C_{J_\alpha J_\beta} = \left( \underline{\underline{C}}\, \underline{F}^{I_\beta} \right)_{I_\alpha}$$

# A $\sigma^{\beta\beta}$ számítása

**Loop over** $I_\beta$

  **F=0**

  **Loop over** $(k_\beta^+ l_\beta), (i_\beta^+ j_\beta)$




$$F(K_\beta) = F(K_\beta) \pm \tilde{h}_{kl}$$

$$F(J_\beta) = F(J_\beta) \pm \langle ij|kl \rangle$$

  **end of loop** $(k_\beta^+ l_\beta), (i_\beta^+ j_\beta)$

  $\sigma^{\beta\beta}(I_\alpha, I_\beta) = \sum_{J_\beta} C(I_\alpha, J_\beta) F(J_\beta), \ \forall I_\alpha$

**end of loop** $I_\beta$

A $\sigma^{\alpha\alpha}$-tag számolása nyilván hasonlóan megy.
Kicsit komplexebb a $\sigma^{\alpha\beta}$ meghatározása:
(csak a teljesség kedvéért)

$$\sigma^{\alpha\beta}_{I_\alpha I_\beta} = \sum_{J_\alpha J_\beta} \sum_{pqrs} \langle J_\beta | E^{\beta}_{ps} | I_\beta \rangle \langle J_\alpha | E^{\alpha}_{qr} | I_\alpha \rangle \langle pq|sr\rangle C_{J_\alpha J_\beta}$$

$$\text{„}L(M) = E^{\alpha}_{qr} R(M)\text{"}$$

$$\left[\sigma^{\alpha\beta}_{R(M) I_\beta}\right]_{qr} = \sum_{J_\alpha J_\beta} \sum_{ps} \operatorname{sign}(M) \langle J_\beta | E^{\beta}_{ps} | I_\beta \rangle \langle pq|sr\rangle C_{L(M) J_\beta}$$

$$= \sum_{J_\beta} F^{I_\beta, qr}_{J_\beta} C'_{M J_\beta} = \left(\underline{C}' \underline{F}^{I_\beta, qr}\right)_M$$

$$C'_{M J_\beta} = \operatorname{sign}(M)\, C_{L(M) J_\beta}$$

$$F^{I_\beta, qr}_{J_\beta} = \langle pq|sr\rangle \langle J_\beta | E^{\beta}_{ps} | I_\beta \rangle$$

$$\sigma^{\alpha\beta}_{R(M) I_\beta} = \sum_{qr} \left[\sigma^{\alpha\beta}_{R(M) I_\beta}\right]_{qr}$$

- <u>CSF alapú megközelítés</u>
  - A CSF-ek konstrukciója:

a, A nyílt héjakra nézve teljes bázist alkotó determinánsok ($\Phi_K, \Phi_L, \dots$) segítségével az $\hat{S}^2$ op. diagonalizálható:

$$(\hat{S}^2)_{KL} = \langle \Phi_K | \hat{S}^2 | \Phi_L \rangle$$

$\Rightarrow$ A keresett $s$-hez tartozó $s(s+1)$-es sajátértékekhez tartozó sajátfüggvények lesznek a CSF-ek.

b, A CSF-ek szisztematikus konstrukciója:
A függvényeket az e⁻-szám növelése során úgy rakjuk össze, h. $\forall$ lépésben spin- és szimm.-adaptált állapotaink legyenek.

# A $\sigma^{\alpha\beta}$ számítása

$$\sigma^{\alpha\beta}(I_\alpha, I_\beta) = \sum_{J_\alpha J_\beta} \sum_{ijkl} \langle J_\beta | \hat{E}^{\beta}_{ij} | I_\beta \rangle \langle J_\alpha | \hat{E}^{\alpha}_{kl} | I_\alpha \rangle (ij|kl) C(J_\alpha, J_\beta)$$

(qr)

M

**Loop over** $kl$
  $\alpha(L(I)) = \hat{E}^{\alpha}_{kl}\alpha(R(I))$
  $C'(I, J_\beta) = \pm C(L(I), J_\beta)$
  **Loop over** $I_\beta$
    **Loop over** $\hat{E}^{\beta}_{ij}$
      $\beta(J_\beta) = \pm \hat{E}^{\beta}_{ij}\beta(I_\beta)$
      $F(J_\beta) = F(J_\beta) \pm (ij|kl)$
    **End of loop over** $\hat{E}^{\beta}_{ij}$
    $V(I) = \sum_{J_\beta} F(J_\beta)C'(I, J_\beta), \forall I$
    $\sigma(R(I), I_\beta) = \sigma(R(I), I_\beta) + V(I), \forall I$
  **End of loop** $I_\beta$
**End of Loop** $kl$

# Paldus - tábla (ABC - tábla)

$$\text{pályák} \uparrow \begin{pmatrix} a_n & b_n & c_n \\ a_{n-1} & b_{n-1} & c_{n-1} \\ & \vdots & \\ a_1 & b_1 & c_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$a_k, b_k, c_k \geq 0$ (n db pálya, N db $e^-$)

$S_k = \frac{1}{2} b_k$ ~ az S értéke a k. pálya betöltése után

$N_k = 2a_k + b_k$ ~ az $e^-$ szám a k. pálya betöltése után

$a_k + b_k + c_k = k$

$\Delta X_k = X_k - X_{k-1}$ $(x = a, b, c)$

$$\left.\begin{aligned} \Delta b_k &= -1, 0, 1 \\ \Delta a_k &= 0, 1 \\ \Delta c_k &= 0, 1 \end{aligned}\right\} \Delta a_k + \Delta b_k + \Delta c_k = 1$$

Step-vektor: $d_k = \frac{3}{2} \Delta N_k - \Delta S_k$

$d_k = 0, 1, 2, 3$

- $d_k = 0$: 0 $e^-$ a k. pályán
- $d_k = 1$: 1 $e^-$ a k. pályán és $\Delta S_k = -\frac{1}{2}$
- $d_k = 2$: 1 $e^-$ a k. pályán és $\Delta S_k = \frac{1}{2}$
- $d_k = 3$: 2 $e^-$ a k. pályán

- A CSF-ek az ABC-tábla és/vagy a step-vektorok segítségével jellemezhetők.
- Nem mondanak semmit az $m_s$ értékéről.
- Az összes step-vektor/ABC-tábla megadásával megvan a teljes CSF bázis.
- A CSF-ek kifejtése determinánsokkal:

① Rögzítjük az $M_s$-értékeket: $\frac{1}{2}N + m_s$ $\alpha$ és $\frac{1}{2}N - m_s$ $\beta$ $e^-$-t tartalmazó det.-ok!

② Adott det. együtthatója az adott CSF-ben:

$$f = \prod_{k=1}^{n} f_k$$

$\delta_k$: a k-át megelőző pályákon levő, a k-án levővel ellentétes spinű $e^-$-ok száma.

$f_k = 1$, ha $d_k = 0$

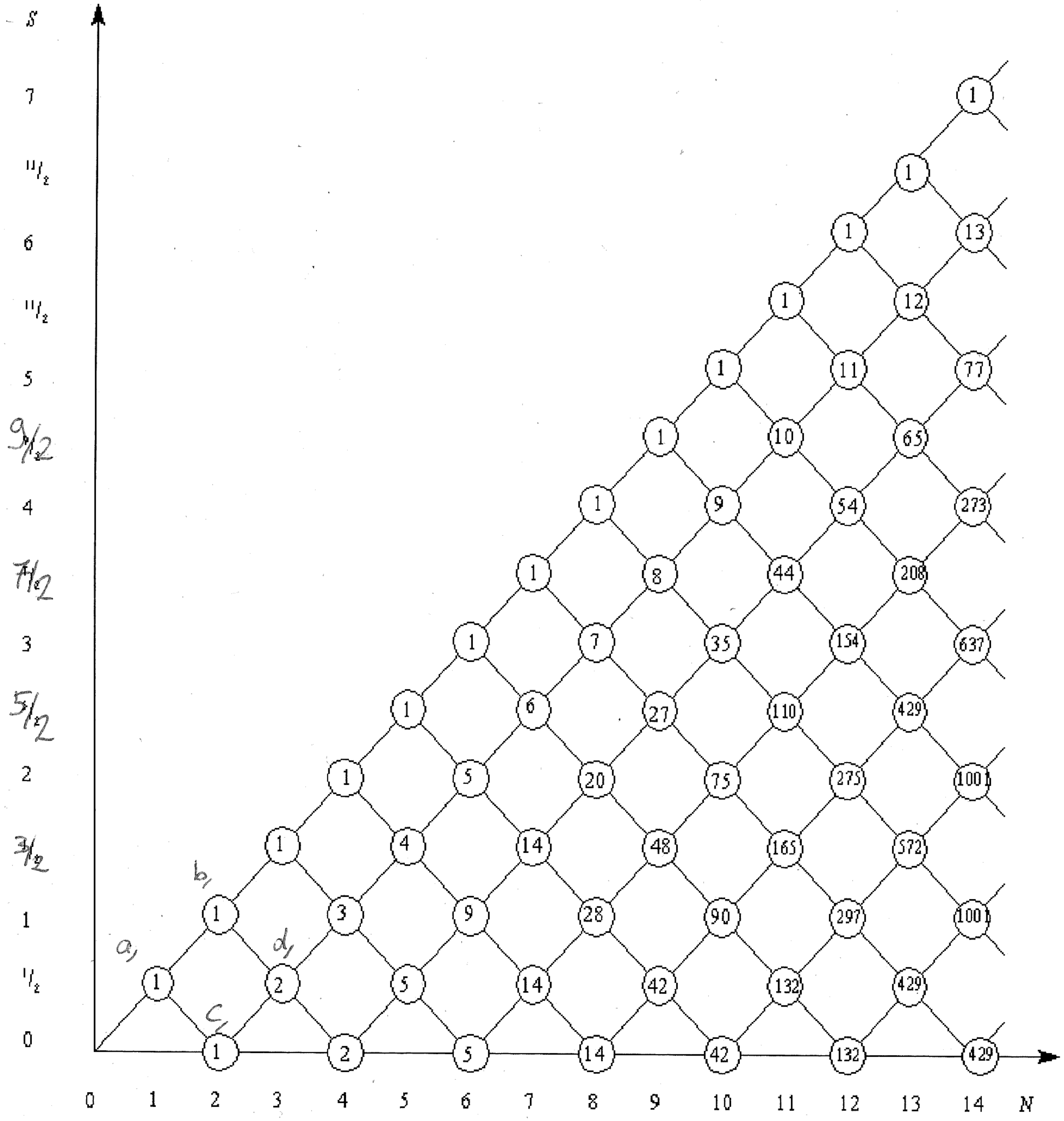
$f_k = \sqrt{(a_k + b_k - \delta_k)/b_k}$, ha $d_k = 1$

$f_k = (-1)^{b_k + \delta_k} \sqrt{(\delta_k - a_k + 1)/(b_k + 2)}$, ha $d_k = 2$

$f_k = (-1)^{b_k}$, ha $d_k = 3$

$\delta_k = 0$, ha a det-ban a k-án $\beta$,
$\delta_k = 1$, ha a k-án $\alpha$ $e^-$ van.

# Spin branching diagram




a, $^2\Psi_{1/2} = \varphi_{1\alpha}$

b, $^3\Psi_1 = [\varphi_{1\alpha}\varphi_{2\alpha}]$

$^3\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{1\alpha}\varphi_{2\beta}] - \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{2\alpha}\varphi_{1\beta}]$

$^3\Psi_{-1} = [\varphi_{1\beta}\varphi_{2\beta}]$

c, $^1\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{1\alpha}\varphi_{2\beta}] + \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{2\alpha}\varphi_{1\beta}]$

d, $^1\Psi_0 \longrightarrow {}^2\Psi_{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{1\alpha}\varphi_{2\beta}\varphi_{3\alpha}] + \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{2\alpha}\varphi_{1\beta}\varphi_{3\alpha}]$

$^3\Psi_0 \longrightarrow {}^3\Psi'_{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{1\alpha}\varphi_{2\beta}\varphi_{3\alpha}] - \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_{2\alpha}\varphi_{1\beta}\varphi_{3\alpha}]$

2 db lineárisan nem összefüggő dublett!

- A Hamilton-op. mátrixelemeinek számolása (GUGA) (12)

~ Graphical unitary group approach

$$\langle m | \sum_{pq} h_{pq} E_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq|sr\rangle \left( \hat{E}_{ps} \hat{E}_{qr} - \delta_{sq} \hat{E}_{pr} \right) | n \rangle$$

$$= \sum_{pq} h_{pq} \langle m | E_{pq} | n \rangle + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq|sr\rangle \left( \langle m | \hat{E}_{ps} \hat{E}_{qr} | n \rangle - \delta_{sq} \underbrace{\langle m | E_{pr} | n \rangle}_{\text{csatolási tagok}} \right)$$

CSF-ek!

– a legtöbb tag 0!

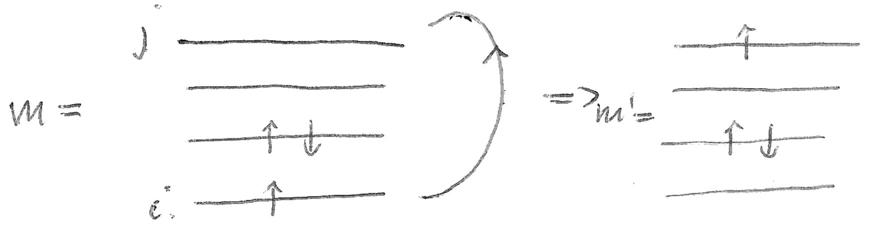
– a csatolási tagok:

- $\langle m' | \hat{E}_{ii} | m \rangle = \delta_{m'm} \, n_i(m)$

  betöltési-szám az m-edik CSF-ben

- $\hat{E}_{ij} = \hat{E}_{ji}^{+} \Rightarrow \langle m' | E_{ij} | m \rangle = \langle m | E_{ji} | m' \rangle$
- a CSF-ek között olyan rendezés vezethető be, hogy $\langle m' | E_{ij} | m \rangle = 0$, ha $i<j$ és $m' \geq m$
- Ha $i \neq j$ $(j > i)$

$$E_{ij} | m \rangle = \sum_{m'} | m' \rangle \langle m' | \hat{E}_{ij} | m \rangle$$




az $\hat{E}_{ij}$ 1db elektront az i-ről a j-re teszi

$$\left\{ \begin{array}{l} \Rightarrow N_k' + 1 = N_k \\ \quad S_k' \pm \frac{1}{2} = S_k \\ k = i, i+1, \dots, j-1 \end{array} \right.$$

Ez a feltétele annak, hogy a mátrix-elem ne legyen nulla.

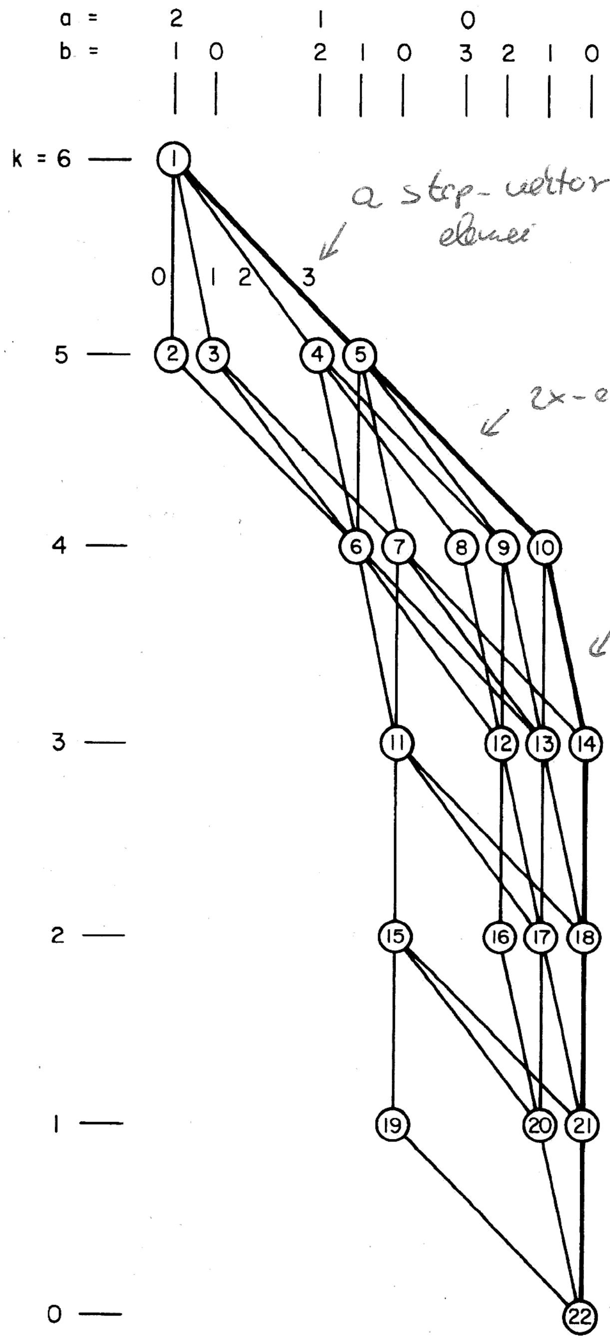
- A 2e⁻-os rész: $\langle m' | \hat{E}_{ps} \hat{E}_{qr} | m \rangle = \sum_{m''} \langle m' | \hat{E}_{ps} | m'' \rangle \langle m'' | \hat{E}_{qr} | m \rangle$

  $\Rightarrow$ visszavezethető az 1e⁻-os részre.

shavitt-gráfok








a step-vektor elemei

2x-en betöltött 5. pálya

az első $e^-$ a 4. pályára

∀ út egy CSF-et ad meg!

a „bejárás" iránya

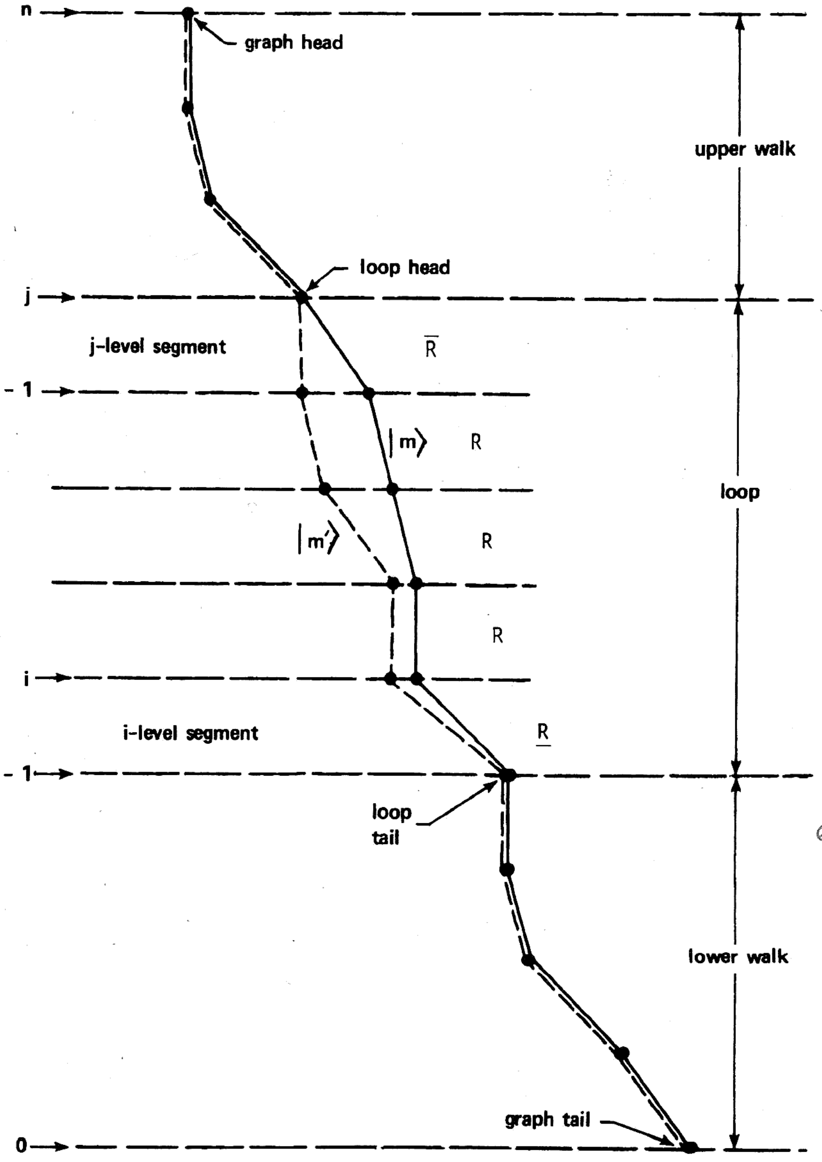
$0\ e^-$

Figure 1. Distinct row graph representing the DRT of Table I, for all single and double excitations (full spin space) relative to the reference configuration (heavy line) $4^1 5^2 6^2$. This graph contains 87 Gelfand states. The step numbers corresponding to different arc slopes are shown next to the top-level arcs.

Lecture Notes in Chemistry 22 (Paldus, Hinze)
The Unitary Group for the Evaluation of Electronic Energy Matrix Elements
+ Szalay Péter előadása

(14)






• csak ez a rész ad járulékot a mátrix-elemhez!

• a mátrixelem értékét a hurok alja és a b értéke a hurok tetején egyértelműen megadja

• a mátrixelem értéke a pályák konkrét megválasztásától nem függ.

Figure 3. Graphical representation of a matrix element $\langle m'|E_{ij}|m\rangle$ of a raising generator. The ket state $|m\rangle$ and the bra state $|m'\rangle$ are shown as full and dashed lines, respectively. The matrix element representation consists of a loop, an upper walk (connecting the loop head to the graph head), and a lower walk (connecting the loop tail to the graph tail). Also shown is the division of the loop into segments, with segment type symbols given on the right and two segment levels identified on the left.

- Frozen-core közelítés

  – A CI és egyéb korr. módszerek alkalmazása során gyakori, h. a kémiailag kevésbé fontos belső (tipikusan az 1s pályán lévő) $\bar{e}$-at „befagyasztjuk." ← Li–Ne

  – A befagyasztott pályákat minden CI-det.-ban duplán betöltöttnek tételezzük fel. (Na–Ar: 1s, 2s, 2p pályákat is gyakran befagyasztják)

  – A core pályán ülő $\bar{e}$-at kitranszformálhatjuk.

$\langle I|\hat{H}|J\rangle = \langle\bar{I}|\hat{H}_0|\bar{J}\rangle$, ahol $I$ és $J$ det-ok core pályái duplán betöltöttek, $\hat{H}_0$ már nem tartalmazza a core $\bar{e}$-ok koordinátáit és $\bar{I}$ és $\bar{J}$ „core-talanított" det-ok.

$$\langle I|\hat{H}|I\rangle = \sum_{\sigma}\sum_{i=1}^{n_c} h_{ii} + \frac{1}{2}\sum_{\sigma\sigma'}\sum_{ij}^{n_c}\left(\langle i_\sigma j_{\sigma'}|i_\sigma j_{\sigma'}\rangle - \langle i_\sigma j_{\sigma'}|j_{\sigma'} i_\sigma\rangle\right)$$

$$+\sum_{\sigma\sigma'}\sum_{i=1}^{n_c}\sum_{\substack{k=n_c+1\\ k_{\sigma'}\in I}}\left(\langle i_{\sigma'} k_\sigma|i_{\sigma'} k_\sigma\rangle - \langle i_{\sigma'} k_\sigma|k_\sigma i_{\sigma'}\rangle\right) + \sum_{\sigma'}\sum_{\substack{k=n_c+1\\ k\in I}} h_{k_{\sigma'}k_{\sigma'}}$$

+ egyéb, a core pályákat nem tartalmazó tagok.

$$\langle I(l_\sigma\to a_\sigma)|\hat{H}|I\rangle = \sum_{\sigma'}\sum_{i=1}^{n_c}\left(\langle i_{\sigma'} a_\sigma|i_{\sigma'} l_\sigma\rangle - \langle i_{\sigma'} a_\sigma|l_\sigma i_{\sigma'}\rangle\right)$$

$+ h_{al}$ + egyéb, a core pályákat nem tartalmazó...

Legyen $E_0 = 2\sum_{i=1}^{n_c} h_{ii} + \sum_{ij} 2\langle ij|ij\rangle - \langle ij|ji\rangle$ és

$$h^c_{k_\sigma l_\sigma} = \sum_{\sigma'}\sum_{i=1}^{n_c}\langle i_{\sigma'} k_\sigma|i_{\sigma'} l_\sigma\rangle - \langle i_{\sigma'} k_\sigma|l_\sigma i_{\sigma'}\rangle$$

$$h^c_{kl} = \sum_{i=1}^{n_c} 2\langle ik|il\rangle - \langle ik|li\rangle$$

$$\Rightarrow \hat{H}_0 = E_0 + \sum_{\sigma}\sum_{kl}\bar{h}_{k_\sigma l_\sigma} + \frac{1}{2}\sum_{\sigma\sigma'}\sum_{pqrs}\langle pq|sr\rangle p^+q^+r^-s^-,$$

ahol $\underline{\underline{\bar{h}}} = \underline{\underline{h}} + \underline{\underline{h}}^c$ és $k, l, p, q, r, s$ indexek nem futnak végig a core-pályákon.

- Az integráltranszformáció
  - A HF problémát ált. atompálya-bázisban oldják meg, de CI és egyéb korr. számolásokhoz praktikusabb a molekulapályák használata: $\varphi_p = \sum_\mu U_{p\mu} \varphi_\mu$

$\Rightarrow$ szükség van az atompályákon adott integrálok transzformációjára

$$\langle pq|rs\rangle = \sum_{\mu\sigma\varrho\tau} U_{p\mu} U_{q\sigma} U_{r\varrho} U_{s\tau} \langle \mu\sigma|\varrho\tau\rangle$$

- első ránézésre $n^8$-os művelet.
- felbontható 4 db $n^5$-es lépésre:

$$\langle pq|r\tau\rangle = \sum_\mu U_{p\mu} \langle \mu\sigma|\varrho\tau\rangle$$

$$\vdots$$

$$\langle pq|rs\rangle = \sum_\tau U_{s\tau} \langle pq|r\tau\rangle$$

- tovább csökkenthető a számolási költség az integrál szimmetriák kihasználásával:

$$\langle pq|rs\rangle = \langle qp|sr\rangle = \langle sp|qr\rangle = \dots$$

- Naturális pályák, sűrűség-mátrix
  - Sűrűség-mátrix: $D_{pq} = \langle \Psi| p^+ q^- |\Psi\rangle$
  - $\mathrm{Tr}\, \underline{\underline{D}} = \sum_p D_{pp} = N$, hiszen a $\sum_p p^+p^-$ operátor a részecskeszám op.
  - Ha $\Psi = \Phi_{HF}$ akkor $D_{pp} = 1$, ha $p$ betöltött és $D_{pp} = 0$, ha $p$ virtuális.
  - Ha $\Psi = \Phi_{CI}$ és $\Phi_{CI} = \sum_{p_1<p_2<\dots<p_N} C^{p_1 p_2 \dots p_N} |p_1 p_2 \dots p_N\rangle$

$$D_{rs} = \sum_{\substack{(p_1<p_2<\dots<p_m<s<p_{m+2}<\dots p_N) \\ r}} C^{p_1 \dots p_m r\, p_{m+2} \dots p_N} C^{p_1 \dots p_m s\, p_{m+2} \dots p_N}$$

(lyuk-sűrűség: $\bar{D}_{qp} = \langle \Psi| q^- p^+ |\Psi\rangle$)

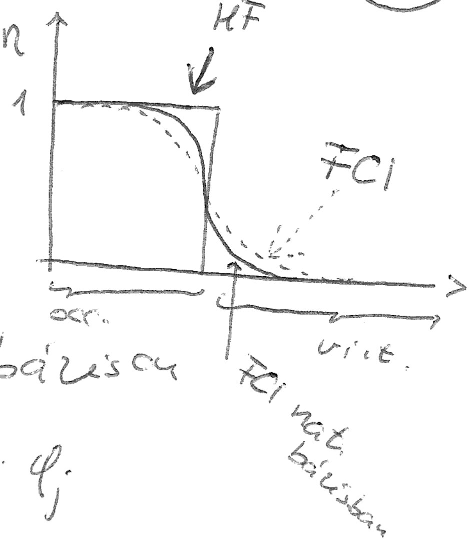
$\bar{D}_{pp} + D_{pp} = 1$

általában: $D_{kk} = \langle \Psi | \xi_k^+ \xi_k^- | \Psi \rangle \geq 0$

$\xi_k^+ \xi_k^- + \xi_k^- \xi_k^+ = 1 \Rightarrow$

$D_{kk} + \bar{D}_{kk} = 1$

$\Uparrow$ a pálya betöltöttsége: $0 \leq D_{kk} \leq 1$




$\Psi_{CI} = \sum_K C_K \Phi_K$ , determináns bázisban

a pályák forgatása: $\varphi_i' = \sum_j U_{ij} \varphi_j$

$\Rightarrow$ a betöltési számok változnak

Löwdin-tétel: A CI sor a naturális pályák bázisán konvergál a „leggyorsabban" ← lásd ⊛

~ naturális pályák: $D^{nat.}_{kl} = n_k \delta_{kl}$

$\Rightarrow$ az egzakt Ψ-ből számolt sűrűség-mátrixot diagonalizálni kell: $\underline{\underline{U}}\,\underline{\underline{D}}\,\underline{\underline{U}}^+ = \underline{\underline{D}}^{nat.}$

⊛ A hullámfv. kompaktságának mérőszáma:

$$\vartheta = \frac{1}{N} \sum_k D_{kk} \cdot \bar{D}_{kk} \quad \sim \text{HF esetén } 0.$$

L-tétel: $\vartheta_{nat.} < \vartheta$

$$\vartheta = \frac{1}{N} \sum_k D_{kk} (1 - D_{kk}) = \frac{1}{N} \Big( \underbrace{\sum_k D_{kk}}_{N} - \sum_k D_{kk}^2 \Big)$$

$$\vartheta_{nat} = 1 - \frac{1}{N} \sum_k D_{kk}^2 =$$

$$1 - \frac{1}{N} \sum_k (\underline{\underline{D}}^2)_{kk} = 1 - \frac{1}{N} \mathrm{Tr}(\underline{\underline{D}}^2)$$ ← fontos, h. ez bázisfüggetlen!

$$\vartheta - \vartheta_{nat} = \frac{1}{N} \Big( \mathrm{Tr}(\underline{\underline{D}}^2) - \sum_k D_{kk}^2 \Big)$$ (itt k a nem nat. pályákon fut!)

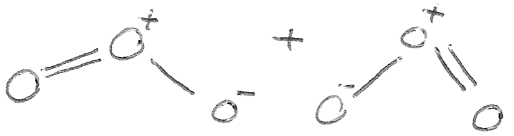
$$= \frac{1}{N} \sum_{k \neq l} (D_{kl})^2 > 0$$

# MCSCF (multi-configurational self-consistent field)

- Az egy-determinánsos leírás sok esetben alkalmazhatatlan

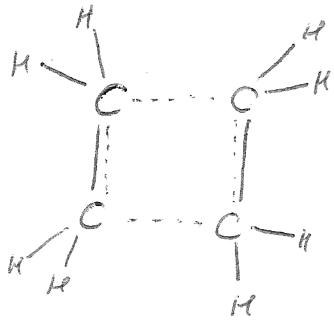
pl.: a, kötések szakadása: $\Psi_{H_2} = C_1 \Psi_{kov} + C_2 \Psi_{ionos}$

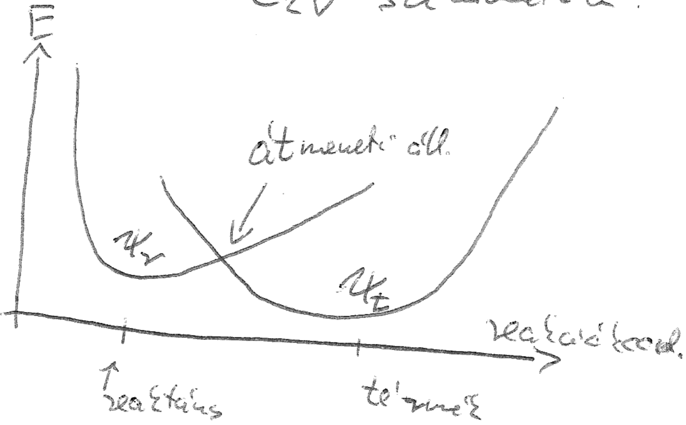
b, versengő vegyértékű $e^-$ struktúrák:




$C_{2v}$ szimmetria!

c, kémiai reakciók: $2C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$

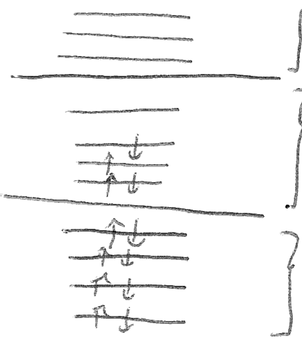



$$\Psi_{átm.} \approx \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Psi_r + \Psi_t\right)$$

stb.

- CAS: (complete active space)



inaktív virtuálisok

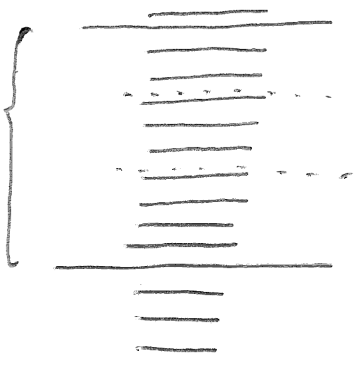
aktív pályák

inaktív core pályák

a pályákat optimalizáljuk!

$$\Psi_{MCSCF} = \sum_I C_I \left|\Phi_I\right\rangle$$, ahol a $\Phi_I$ det.-okban az aktív $e^-$-ok és aktív pályák $\forall$ konfigurációja megjelenhet.

- RAS (restricted active space)



aktív pályák

RAS3 ~ megszorítás az $e^-$-okra

RAS2 ~ nincs megszorítás

RAS1 ~ megszorítás a lyukakra

• Az MCSCF hullámfv. parametrizálása és az energia

referencia CAS fv.

$$\Psi_{MCSCF} = e^{\hat{\kappa}} e^{\hat{S}} |\Psi_0\rangle$$

az aktív és inaktív pályák keverése

a CAS-térbeli fv.-ek forgatása

a, pálya forgatás:

az N-e térben hat!

$$\hat{U}|\Phi_I\rangle = |\Phi_I'\rangle = \hat{U}\hat{A}\prod_{i=1}^{N}\varphi_i(i) =$$

$$= \hat{A}\prod_{i=1}^{N}\big[\underbrace{\hat{u}(i)\varphi_i(i)}_{=\varphi_i'(i)}\big] = \hat{A}\prod_{i=1}^{N}\varphi_i'(i)$$

Itt $\hat{U} = \prod_{i=1}^{N}\hat{u}(i) = \prod_{i=1}^{N} e^{\hat{\kappa}(i)} = e^{\sum_{i=1}^{N}\hat{\kappa}_i(i)}$

exponenciálisan paraméterezhető ($\hat{\kappa}^+(i) = -\hat{\kappa}(i)$)

A forgatási paramétereket tartalmazó

$\hat{\kappa} = \sum_i \hat{\kappa}_i(i)$ op 1-e operator $\Longrightarrow$

a másodkvantált alakja $\sum_{kl}\kappa_{kl}\, k^+ l^-$, ahol

$\kappa_{kl} = \langle\varphi_k|\hat{\kappa}|\varphi_l\rangle$.

Mivel $\hat{\kappa}$ antihermitikus: $\hat{\kappa} = \sum_{k<l}\kappa_{kl}(k^+l^- - l^+k^-)$

Spinpályák helyett pályákkal felírva:

$$\hat{\kappa} = \sum_{k<l}\kappa_{kl}(\hat{E}_{kl} - \hat{E}_{lk})$$

b, N-térbeli forgatások:

„Kis" forgatás: $e^{\hat{S}}|\Psi_0\rangle \cong (1+\hat{S})|\Psi_0\rangle = \Psi_0 + \sum_{K\neq 0} S_{K0}\Psi_K$

$$= \Big(1 + \underbrace{\sum_{K\neq 0} S_{K0}|\Psi_K\rangle\langle\Psi_0|}_{\text{ez még nem antihermitikus}}\Big)|\Psi_0\rangle$$

$\langle\Psi_L|\Psi_K\rangle = \delta_{KL}$

↳ ortonormált bázis

$$\Longrightarrow \hat{S} = \sum_{K\neq 0} S_{K0}\big(|\Psi_K\rangle\langle\Psi_0| - |\Psi_0\rangle\langle\Psi_K|\big)$$

- Az $\underline{\underline{s}}$ és $\underline{\underline{\varkappa}}$ együtthatókat a variációs elv határozza meg:

$$E(\underline{\underline{\varkappa}}, \underline{\underline{s}}) = \langle \Psi_0 | e^{-\hat{s}} e^{-\hat{\varkappa}} \hat{H} e^{\hat{\varkappa}} e^{\hat{s}} | \Psi_0 \rangle \quad \sim \Psi_{MCSCF}$$

1-re normált

$$\frac{\partial E}{\partial \varkappa_{pq}} = 0 \quad \text{és} \quad \frac{\partial E}{\partial s_{k0}} = 0 \quad \forall\, pq \text{ és } k\text{.-re.}$$

- A Newton-Raphson módszer

$$E(p) = E(0) + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial p_i}\right)_0 p_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} p_i \left(\frac{\partial^2 E}{\partial p_i \partial p_j}\right)_0 p_j + \ldots$$

~ sorfejtés a minimum körül

$$E(p) = E(0) + \underset{\text{gradiens}}{g} \cdot p + \frac{1}{2}\, p \underset{\text{Hess-mátrix}}{\underline{\underline{H}}}\, p + \ldots$$

Ha $\frac{\partial E}{\partial p_i} = 0$ $\forall\, i$-re, akkor

$$\Rightarrow g + \underline{\underline{H}} p = 0 \Rightarrow p = -\underline{\underline{H}}^{-1} g$$

- Az MCSCF gradiens és Hess-mátrix

Ha $\Psi_0$ jó közelítés, akkor $\underline{\underline{s}}$ és $\underline{\underline{\varkappa}}$ kicsi.

$$\Rightarrow E(\underline{\underline{\varkappa}}, \underline{\underline{s}}) = \langle \Psi_0 | \hat{H} + [\hat{H}, \hat{\varkappa}] + [\hat{H}, \hat{S}] + \frac{1}{2}[[\hat{H}, \hat{S}], \hat{S}] + [[H, \hat{\varkappa}], \hat{S}] + \frac{1}{2}[[\hat{H}, \hat{\varkappa}], \hat{\varkappa}] + \ldots$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \varkappa_{ij}}\right)_0 = \frac{\partial}{\partial \varkappa_{ij}} \langle \Psi_0 | [\hat{H}, \underset{\sum_{i<j} \varkappa_{ij} \hat{E}_{ij}^{-}}{\hat{\varkappa}}] | \Psi_0 \rangle \Big|_0 = \langle \Psi_0 | [\hat{H}, \hat{E}_{ij}^{-}] | \Psi_0 \rangle = g_{ij}^{0}$$

szélsőértékhelyen: $\langle \Psi_0 | [\hat{H}, \hat{E}_{ij}^{-}] | \Psi_0 \rangle = 0$

~ általánosított Brillouin-tétel

Csak az aktív-inaktív forgatások érdekesek. ⇐
- $\forall$ nulla, ha $i$ és $j$ minden determinánsban duplán betöltött v. teljesen üres
- Az MCSCF energia invariáns az aktív térbeli forgatásokra ⇒ Ha $i$ és $j$ aktív ⇒ $\varkappa_{ij} = 0$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S_{K0}}\right)_0 = \frac{\partial}{\partial S_{K0}} \langle \Psi_0 | [\hat{H}, \hat{S}] | \Psi_0 \rangle \Big|_0 = \frac{\partial}{\partial S_{K0}} \left( \langle \Psi_0 | \hat{H}\hat{S} | \Psi_0 \rangle - \langle \Psi_0 | \hat{S}\hat{H} | \Psi_0 \rangle \right) \Big|_0$$

$$= \frac{\partial}{\partial S_{K0}} \sum_{L \neq 0} S_{L0} \left( \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_L \rangle + \langle \Psi_L | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \right) = 2 \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_K \rangle = G^c_K$$

a szélsőértéknél $G^c_K = 2 \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_K \rangle = 0$ $\forall$ $K$-ra

$\Rightarrow$ mivel $\langle \Psi_0 | \Psi_K \rangle = 0$, a $\Psi_L$ $(L = 0, 1, 2, \ldots, M-1)$ vektorok alkotta altérben a $\Psi_0$ a $\hat{H}$ sajátállapota.

A Hess-mátrix:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x_{ij} \partial x_{kl}} \Big|_0 = \frac{\partial^2}{\partial x_{ij} \partial x_{kl}} \langle \Psi_0 | \tfrac{1}{2} [[\hat{H}, \hat{x}], \hat{x}] | \Psi_0 \rangle =$$

$$\frac{1}{2} \langle \Psi_0 | [[\hat{H}, \hat{E}^-_{ij}], \hat{E}^-_{kl}] | \Psi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | [[\hat{H}, \hat{E}^-_{kl}], \hat{E}^-_{ij}] | \Psi_0 \rangle = H^{oo}_{ij,kl}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S_{K0} \partial S_{L0}} \Big|_0 = \frac{\partial^2}{\partial S_K \partial S_L} \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | \underbrace{[[\hat{H}, \hat{S}], \hat{S}]}_{\hat{H}\hat{S}^2 + \hat{S}^2\hat{H} - 2\hat{S}\hat{H}\hat{S}} | \Psi_0 \rangle =$$

$$\hat{S}^2 | \Psi_0 \rangle = \hat{S} \sum_{K \neq 0} S_{K0} | K \rangle = -\sum_{K \neq 0} S^2_{K0} | \Psi_0 \rangle$$

$$= 2 \langle \Psi_K | \hat{H} | \Psi_L \rangle - 2 \delta_{KL} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = H^{cc}_{KL}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S_{K0} \partial x_{ij}} \Big|_0 = \frac{\partial^2}{\partial S_{K0} \partial x_{ij}} \langle \Psi_0 | [[\hat{H}, \hat{x}], \hat{S}] | \Psi_0 \rangle = \frac{\partial^2}{\partial S_{K0} \partial x_{ij}} \sum_{L \neq 0} S_{L0} \langle \Psi_0 | [[\hat{H}, \hat{x}], |\Psi_L\rangle\langle\Psi_0| - |\Psi_0\rangle\langle\Psi_L|] | \Psi_0 \rangle$$

$$= 2 \langle \Psi_0 | [\hat{H}, \hat{E}^-_{ij}] | \Psi_K \rangle = H^{co}_{K,ij}$$

NR. algoritmus: $\underline{\underline{H}}\, \underline{p} = -\underline{g}$

gradiens

Hess-mátrix

a keresett paraméterek

$$\begin{pmatrix} \underline{\underline{H}}^{cc}_{M-1\times M-1} & \underline{\underline{\hat{H}}}^{co}_{M-1\times m} \\ (\underline{\underline{H}}^{co}_{M-1\times m})^+ & \underline{\underline{H}}^{oo} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{s}_{M-1} \\ x_m \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} \underline{G}^c_{M-1} \\ \underline{g}^o_m \end{pmatrix}$$

itt a $\underline{\underline{H}}^{cc}$ az átmeneti $\Psi_K$ $(K=1,2,\ldots,M-1)$ vektorok közötti mátrixelemeket tartalmazza.

$$\Psi_0 = \sum_{L=0}^{M-1} C_{L0}|L\rangle \Rightarrow \underline{C}_0$$

$$\Psi_K = \sum_{L=0}^{M-1} C_{LK}|L\rangle \quad (K=1,\ldots,M-1) \Rightarrow \underline{\underline{C}}_{M\times M-1}$$

det. v. CSF bázis

① Praktikus a mátrixelemeket az eredeti det. v. CSF bázisban megadni.
② Ha $M$ nagy, akkor a $\underline{C}$-vel oldgozni drága

$$\underline{\underline{H}}^{cc}_{M-1\times M-1} = \underline{\underline{C}}^+ \underline{\underline{h}}^{cc}_{M\times M} \underline{\underline{C}}\ ; \ \underline{G}^c_{M-1} = \underline{\underline{C}}^+ \underline{g}^c_M\ ; \ \underline{\underline{H}}^{co}_{M-1\times m} = \underline{\underline{C}}^+ \underline{\underline{h}}^{co}_{M\times m}$$

$\underline{\underline{h}}^{cc}, \underline{\underline{h}}^{co}$ és $\underline{g}^c$ a det./CSF bázisban felírt mátrixok/vektorok.

$$\underline{\underline{U}}_{M\times M} = \left( \underline{C}_0 \;\middle|\; \underline{\underline{C}}_{M\times M} \right) \qquad \Psi_L = \sum_{K=0}^{M-1} U^+_{LK}|K\rangle \quad (L=0,1,\ldots,M-1)$$

$$|\Psi_0'\rangle = e^{\hat{S}}|\Psi_0\rangle \cong |\Psi_0\rangle + \hat{S}|\Psi_0\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{K\neq 0} S_{K0}|\Psi_K\rangle$$

$$= |\Psi_0\rangle + \underbrace{\sum_{K\neq 0} S_{K0} \sum_L C_{LK}|L\rangle}_{\sum_L \delta C_L |L\rangle,\ \text{ahol}\ \delta \underline{C}_L = \sum_{K\neq 0} C_{LK} S_{K0}}$$

$$\Rightarrow (\underline{\underline{U}}^+ \delta\underline{C})_L = S_{L0} \quad , \text{ahol } L\neq 0$$

$\delta\underline{C}$-ben $M$, $S_{L0}$-ban $M-1$ paraméter van!

$(\underline{\underline{U}}^+ \delta\underline{C})_0 = \underline{C}_0\delta\underline{C}$ legyen nulla.

Kibővítjük az egyenletet:

$$\underbrace{\begin{pmatrix} z & \underline{0}^+_{M-1} & \underline{0}_m \\ \underline{0}_{M-1} & \underline{\underline{H}}^{cc} & \underline{\underline{H}}^{co} \\ \underline{0}_m & \underline{\underline{H}}^{co+} & \underline{\underline{H}}^{oo} \end{pmatrix}}_{(M+m)\times(M\times m)} \begin{pmatrix} \underline{C}_0\delta\underline{C} \\ \underline{s}_{M-1} \\ x_m \end{pmatrix} = -\begin{pmatrix} 0 \\ \underline{G}^c_{M-1} \\ \underline{g}^o_m \end{pmatrix}$$

Itt $z$ tetszőleges, nem nulla szám.

$$\begin{pmatrix} \underline{\underline{U}} & \underline{\underline{0}} \\ \underline{\underline{0}} & \underline{\underline{I}} \end{pmatrix} \bigg/$$

$$\begin{pmatrix} \underline{\underline{U}}_{M\times M} & \underline{\underline{0}} \\ \underline{\underline{0}} & \underline{\underline{I}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z & \underline{0}^{+}_{M-1} & \underline{0}^{+}_{m} \\ \underline{0}_{M-1} & \underline{\underline{c}}^{+}\underline{\underline{h}}^{cc}\underline{\underline{c}} & \underline{\underline{c}}^{+}\underline{\underline{h}}^{co} \\ \underline{0}_{m} & (\underline{\underline{c}}^{+}\underline{\underline{h}}^{co})^{+} & \underline{\underline{H}}^{oo} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \underline{\underline{U}}^{+} & \underline{\underline{0}} \\ \underline{\underline{0}} & \underline{\underline{I}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta \underline{c}_{M} \\ x_{m} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \underline{\underline{U}}_{M\times M} & \underline{\underline{0}} \\ \underline{\underline{0}} & \underline{\underline{I}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \underline{\underline{c}}^{+}\underline{g}^{c} \\ \underline{g}^{o} \end{pmatrix}$$

$$\left[ \begin{pmatrix} \underline{\underline{U}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \underline{\underline{c}}^{+}\underline{g}^{c} \end{pmatrix} \right]_{L} = \sum_{K=1}^{M-1} \sum_{M=1}^{M-1} U_{LK}\, c^{+}_{KM}\, g^{c}_{M} = \sum_{M=1}^{M-1} (\delta_{LM} - c_{L0}c_{M0})\, g^{c}_{M}$$

$$= (\underline{\underline{Q}}\, \underline{g}^{c})_{L}$$

$$\begin{pmatrix} z\underline{\underline{P}} + \underline{\underline{Q}}\,\underline{\underline{h}}^{cc}\underline{\underline{Q}} & \underline{\underline{Q}}\,\underline{\underline{h}}^{co} \\ (\underline{\underline{Q}}\,\underline{\underline{h}}^{co})^{+} & \underline{\underline{H}}^{oo} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta\underline{c} \\ \underline{x} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \underline{\underline{Q}}\,\underline{g}^{c} \\ \underline{g}^{o} \end{pmatrix},$$

ahol $\underline{\underline{P}}_{KL} = c_{K0}c_{L0}$, $\underline{\underline{Q}}_{KL} = \delta_{KL} - c_{K0}c_{L0}$

$\Longrightarrow$ innen a $\delta\underline{c}$ és $\underline{x}$ meghatározható

– Ha M nagy, akkor a Hess-mátrix diagonalizálását meg kell kerülni...

– a pályaforgatási gradiens explicit alakja

$$\langle \Psi_0 | [\hat{H}, \hat{E}^-_{pq}] | \Psi_0 \rangle = g^0_{pq} \text{ , ahol}$$

$$\hat{E}^-_{pq} = \hat{E}_{pq} - \hat{E}_{qp}$$

$$\hat{H} = \sum_{pq} h_{pq} \hat{E}_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq|sr\rangle (\hat{E}_{ps}\hat{E}_{qr} - \delta_{sq}\hat{E}_{pr})$$

Kihasználva, h. $[\hat{E}_{pq}, \hat{E}_{rs}] = \hat{E}_{ps}\delta_{qr} - \hat{E}_{rq}\delta_{ps}$

$$\frac{1}{2} g^0_{pq} = F_{pq} - F_{qp} \text{ , ahol}$$

$$F_{pq} = \sum_r h_{rp} \langle \Psi_0 | \hat{E}_{rq} | \Psi_0 \rangle + \sum_{rst} \langle rs|tp\rangle \cdot \langle \Psi_0 | \hat{E}_{rt}\hat{E}_{sq} - \delta_{st} E_{rq} | \Psi_0 \rangle \quad (*)$$

~ MCSCF Fock-mátrix

- a nem-konvergált MCSCF Fock-mátrix nem hermitikus
- konvergált esetben $F_{pq} = F_{qp}$

- ha $i, j, k, l$ inaktív betöltött pályák, akkor

$$\langle \Psi_0 | \hat{E}_{ij} | \Psi_0 \rangle = 2\delta_{ij}$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{E}_{ij} E_{kl} - \delta_{jk} \hat{E}_{il} | \Psi_0 \rangle = 4\delta_{ij}\delta_{kl} - 2\delta_{jk}\delta_{il}$$

$$F_{pi} = 2\left(h_{pi} + \sum_j \{2\langle pj|ij\rangle - \langle jp|ij\rangle\}\right)$$

- lényegében az RHF Fock-mátrix
- ha „a” inaktív virtuális, $F_{ai} = 0$. (*)!

- konvergált esetben $F_{pi} = F_{ip}$

## Állapot-átlagolt MCSCF

$$E = \sum_{I=0}^{n} \omega_I \langle \Psi_I|\hat{H}|\Psi_I\rangle$$

Az $\omega_I$ rögzített paraméter. E-t variáljuk a pályaforgatási és a konf. tér paramétereinek a fv.-ben

$$\hat{S} = \sum_{I=0}^{n}\sum_{J=0}^{M-1} S_{JI}\left(|\Psi_I\rangle\langle\Psi_J| - |\Psi_J\rangle\langle\Psi_I|\right)$$

— o —

## Méretkonzisztencia korrigált CI módszerek

### Quadratic CI

$$E_{CCSD} = \langle\Phi|e^{-(\hat{T}_1+\hat{T}_2)}\hat{H}e^{\hat{T}_1+\hat{T}_2}|\Phi\rangle$$

$$0 = \langle\Phi_K|e^{-(\hat{T}_1+\hat{T}_2)}\hat{H}e^{\hat{T}_1+\hat{T}_2}|\Phi\rangle \text{ , ahol}$$

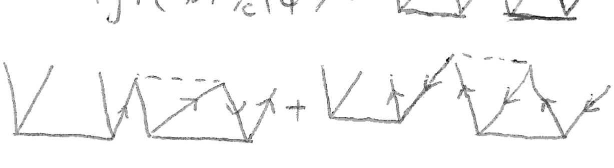
$$\Phi_K = \Phi_i^a \;\vee\; \Phi_K = \Phi_{ij}^{ab}$$

$$E_{CCSD} \underset{\substack{\uparrow\\ \hat{T}_1 \text{ és } \hat{T}_2 \text{ gerjesztő op.-ok}}}{=} \langle\Phi|\hat{H}e^{\hat{T}_1+\hat{T}_2}|\Phi\rangle \underset{\substack{\uparrow\\ \text{Brillouin-t. +}\\ \text{Slater-szabályok}}}{=} \langle\Phi|\hat{H}(1+\hat{T}_2+\tfrac{1}{2}\hat{T}_1^2)|\Phi\rangle$$

$$0 = \langle\Phi_K|\hat{H}_N + [\hat{H}_N,\hat{T}_1] + [\hat{H}_N,\hat{T}_2] + [[\hat{H}_N,\hat{T}_1],\hat{T}_2] + \tfrac{1}{2}[[\hat{H}_N,\hat{T}_1],\hat{T}_1] + \overbrace{\tfrac{1}{2}[[\hat{H}_N,\hat{T}_2],\hat{T}_2]}^{(\hat{H}_N\hat{T}^2)_c}$$
$$+ \tfrac{1}{3!}[[[\hat{H}_N,\hat{T}_1],\hat{T}_1],\hat{T}_1] + \tfrac{1}{2}[[[\hat{H}_N,\hat{T}_1],\hat{T}_1],\hat{T}_2] + \tfrac{1}{4!}[[[[\hat{H}_N,\hat{T}_1],\hat{T}_1],\hat{T}_1],\hat{T}_1]|\Phi\rangle$$

↳ több tag nem jelenhet meg, mert $\Phi_K$ max. 2x-esen gerjesztett:

$$\langle\Phi_{ij}^{ab}|(H_N\hat{T}^2)_c|\Phi\rangle =$$  +



$$0 = \langle \Phi_i^a | \hat H_N \Big(1 + \hat T_1 + \hat T_2 + \hat T_1 \hat T_2 + \tfrac12 \hat T_1^2 + \overset{4\times\text{-es}}{\cancel{\tfrac12 \hat T_2 \hat T_2}} + \tfrac{1}{3!} \hat T_1^3\Big)|\Phi\rangle$$

$$+ \langle \Phi_i^a | - \cancel{\hat T_1 \hat H_N} - \cancel{\hat T_2 \hat H_N} - \cancel{\hat T_2 \hat H_N \hat T_1} - \hat T_1 \hat H_N \hat T_2 + \tfrac12 \hat T_1^2 \hat H_N - \cancel{\hat T_1 \hat H_N \hat T_1} - \cancel{\hat T_2 \hat H \hat T_2}$$

$(\hat H_N|\Phi\rangle = \sum d_{ij}^{ab}|\Phi_{ij}^{ab}\rangle)$ legalább ×2-es gerj. lásd. (*) és Brillouin-t.

$$-\tfrac12 \hat T_1 \hat H \hat T_1^2 - \cancel{\hat T_1 \hat H \hat T_1 \hat T_2} + \text{nulla értéket adó tagok}\, |\Phi\rangle$$

(*) $\langle \Phi_i^a | \hat T_1 = t_i^a \langle \Phi |$

és $\langle \Phi | \hat H \hat T_1 \hat T_2 | \Phi \rangle = 0$

$$\langle \Phi_i^a | \hat H_N \Big(\hat T_1 + \hat T_2 + \hat T_1 \hat T_2 + \tfrac12 \hat T_1^2 + \overset{4\times\text{-es}}{\cancel{\tfrac12 \hat T_2 \hat T_2}} + \tfrac{1}{3!} \hat T_1^3\Big)|\Phi\rangle =$$

$$t_i^a \underbrace{\langle \Phi | H_N (\hat T_2 + \tfrac12 \hat T_1^2)|\Phi\rangle}_{\Delta E_{CCSD}} \qquad (a)$$

$$0 = \langle \Phi_{ij}^{ab} | H_N \Big(1 + \hat T_1 + \hat T_2 + \hat T_1 \hat T_2 + \tfrac12 \hat T_1^2 + \tfrac12 \hat T_2^2 + \tfrac{1}{3!} \hat T_1^3 + \tfrac12 \hat T_1^2 \hat T_2 + \tfrac{1}{4!} \hat T_1^4\Big)|\Phi\rangle$$

(*) $+ \langle \Phi_{ij}^{ab} | - \hat T_2 \hat H \hat T_2 - \tfrac12 \hat T_2 \hat H \hat T_1^2 | \Phi \rangle \Rightarrow -\Delta E\, t_{ij}^{ab}$

zárójelben

(**) $+ \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat T_1^2 \hat H_N \hat T_2 + \tfrac12 \hat T_1^2 \hat H_N \hat T_1^2 | \Phi \rangle \Rightarrow \Delta E (t_i^a t_j^b - t_j^a t_i^b)$

$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \underbrace{\hat T_1 \hat H_N | \Phi \rangle}_{3\times\text{-es gerj.}} = 0$

(***) $+ \langle \Phi_{ij}^{ab} | - \hat T_1 \hat H_N \hat T_1 - \tfrac12 \hat T_1 \hat H_N \hat T_1^2 + \cancel{\hat T_1^2 \hat H_N \hat T_1} - \hat T_1 \hat H_N \hat T_2$

Brillouin-t.

$- \hat T_1 \hat H_N \hat T_1 \hat T_2 - \tfrac{1}{3!} \hat T_1 \hat H \hat T_1^3 | \Phi \rangle$

$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \underbrace{\hat T_2 \hat H_N | \Phi \rangle}_{4\times\text{-es gerj.}} = 0$

$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat T_2 \hat H_N \hat T_1 | \Phi \rangle =$

$t_{ij}^{ab} \underbrace{\langle \Phi | \hat H_N \hat T_1 | \Phi \rangle}_{\text{Brillouin-tétel}} = 0$

$\Rightarrow -2\Delta E (t_i^a t_j^b - t_j^a t_i^b)$

(a) + (b) - ből!

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat T_2 = t_{ij}^{ab} \langle \Phi |$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat T_1 \hat T_1 = (t_i^a t_j^b - t_j^a t_i^b) \langle \Phi |$$

(b) $\quad \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat T_1 = t_i^a \langle \Phi_j^b | + t_j^b \langle \Phi_i^a | - t_i^b \langle \Phi_j^a | - t_j^a \langle \Phi_i^b |$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H}_N \left(1+\hat{T}_1+\hat{T}_2+\hat{T}_1\hat{T}_2+\tfrac{1}{2}\hat{T}_1^2+\tfrac{1}{2}\hat{T}_2^2+\tfrac{1}{3!}\hat{T}_1^3+\tfrac{1}{2}\hat{T}_1^2\hat{T}_2+\tfrac{1}{4!}\hat{T}_1^4\right)|\Phi\rangle$$

$$= \Delta E_{CCSD}\left(\underset{(*)}{t_{ij}^{ab}} + \underbrace{t_i^a t_j^b - t_j^a t_i^b}_{(**)+(***)}\right)$$

– a négyzetes közelítés: elhagyunk $\forall$ tagot, ami $\hat{T}_1$-ben kvadratikus v magasabb rendű, és a $\Phi_{ij}^{ab}$-és egy-ből elhagyjuk a $[[\hat{H},\hat{T}_1],\hat{T}_2]$-ből jövő tagokat is!

– A QCISD egyenletek:

$$\Delta E_{QCISD} = \langle\Phi|\hat{H}_N(1+\hat{T}_2)|\Phi\rangle$$

$$\langle\Phi_i^a|\hat{H}_N(1+\hat{T}_1+\hat{T}_2+\hat{T}_1\hat{T}_2)|\Phi\rangle = t_i^a\,\Delta E_{QCISD}$$

$$\langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H}_N(1+\hat{T}_1+\hat{T}_2+\tfrac{1}{2}\hat{T}_2^2)|\Phi\rangle = t_{ij}^{ab}\,\Delta E_{QCISD}$$

– Az összehasonlítás kedvéért a CI egyenletek:

$$\Delta E_{CISD} = \langle\Phi|\hat{H}_N(1+\hat{T}_1+\hat{T}_2)|\Phi\rangle$$

$$\langle\Phi_i^a|\hat{H}_N(1+\hat{T}_1+\hat{T}_2)|\Phi\rangle = t_i^a\,\Delta E_{CISD}$$

$$\langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H}_N(1+\hat{T}_1+\hat{T}_2)|\Phi\rangle = t_{ij}^{ab}\,\Delta E_{CISD}$$

$$\left(\hat{H}_N(1+\hat{T}_1+\hat{T}_2)|\Phi\rangle = \Delta E_{CISD}(1+\hat{T}_1+\hat{T}_2)|\Phi\rangle\right)$$

– A különbség kicsinek tűnik, de a QCISD extenzív, míg a CISD nem az: a QCISD-nél egész kommutátorokat hagytunk el (ezek connected tagok) a CCSD-hez képest, viszont a CISD-nél pl. a $\langle\Phi_{ij}^{ab}|\frac{1}{2}[[\hat{H}_N,\hat{T}],\hat{T}]|\Phi\rangle$ tagból a $\frac{1}{2}\langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H}_N\hat{T}_2^2|\Phi\rangle$-tagot eldobjuk, de a $-\langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{T}_2\hat{H}_N\hat{T}_2|\Phi\rangle$ tagot megtartjuk.

- Ha a $\hat{T}_1$ járulék kicsi (általában kicsi), akkor a QCISD és a CCSD energiák hasonlóan pontosak
- Egyéb tulajdonságok és gerjesztett áll. számolásakor a CCSD pontosabb.
- A QCISD a CCSD-hez hasonlóan skálázódik: $n^6$
- Brueckner-pályákat használva ($\hat{T}_1=0$) a QCISD a CCD módszerrel azonos.

[olyan $\Phi$ ref. determinánst választunk, ahol a $t_i^a=0$ $\forall a,i$-re teljesül. A ref. determinánst a CC iteráció közben határozzuk meg a $\langle\Phi_i^a|\hat{H}(1+\hat{T}_2)|\Phi\rangle=0$ egyenletből (lásd (a) egyenlet!)]

---

LCCSD

- A CCSD egyenletekből az extenzivitás megtartásával még több tag is eldobható:

$$E_{LCCSD} = \langle\Phi|\hat{H}(1+\hat{T}_1+\hat{T}_2)|\Phi\rangle$$

$$0 = \langle\Phi_K|\hat{H}+[\hat{H},\hat{T}_1+\hat{T}_2]|\Phi\rangle$$

- A munkaképletekben megjelenő $[\,,\,]$ miatt connected
$\Rightarrow$ az LCCSD is extenzív
- Lineáris egyenletek a $\hat{T}$-ékre!

- Nem túl pontos: „túlbecsüli a CISD méretkonzisztencia hibáját" $\quad E_{CISD}-E_{CCSD} \ll E_{CISD}-E_{LCCSD}$

$$\left[\begin{aligned} \Delta E_{LCCD} &= \langle\Phi|\hat{H}_N\hat{T}_2|\Phi\rangle \\ 0 &= \langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H}_N+\hat{H}_N\hat{T}_2|\Phi\rangle \end{aligned}\right] \qquad (\Delta)$$

CEPA (Coupled electron pair approximation)

(Szalay P. előadása alapján)

$$\Psi_{FCI} = \Phi + \sum_{a,i} c_i^a \Phi_i^a + \sum_{i>j,\,a>b} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \dots$$

– a kétszeres gerj.-re vonatkozó egyenlet:

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H}_N | \Phi \rangle + \sum_{k,c} c_k^c \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H}_N | \Phi_k^c \rangle + \sum_{\substack{k>l,\\ c>d}} c_{kl}^{cd} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H}_N | \Phi_{kl}^{cd} \rangle$$

$$+ \sum_{\substack{k>l>m\\ c>d>e}} c_{klm}^{cde} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H}_N | \Phi_{klm}^{cde} \rangle + \underbrace{\sum_{\substack{k>l>m>n\\ c>d>e>f}} c_{klmn}^{cdef} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H}_N | \Phi_{klmn}^{cdef} \rangle}_{*}$$

$$= c_{ij}^{ab} \sum_{k>l,\, c>d} c_{kl}^{cd} \langle \Phi | \hat{H}_N | \Phi_{kl}^{cd} \rangle$$

– a korrelációs energia:

$$\Delta E = \sum_{k>l,\, c>d} c_{kl}^{cd} \langle \Phi | \hat{H}_N | \Phi_{kl}^{cd} \rangle$$

$$* : \sum_{\substack{k>l\\ c>d\\ k,l \neq i,j\\ c,d \neq a,b}} c_{kl\,ij}^{cd\,ab} \langle \Phi | \hat{H}_N | \Phi_{kl}^{cd} \rangle$$

– közelítés: 1. (cluster condition)

$$c_{kl\,ij}^{cd\,ab} \approx c_{kl}^{cd} c_{ij}^{ab}$$

$k \neq i$ és $k \neq j$ stb...

2. $c_{klm}^{cde} \simeq 0$

$(k,l) \neq (i,j)$
$(c,d) \neq (a,b)$

$$* : \approx c_{ij}^{ab} \sum_{\substack{k>l\\ c>d}} c_{kl}^{cd} \langle \Phi | \hat{H}_N | \Phi_{kl}^{cd} \rangle$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab}|\hat{H}_N|\Phi\rangle + \sum_{k,c} c_k^c \langle \Phi_{ij}^{ab}|\hat{H}_N|\Phi_k^c\rangle + \sum_{\substack{k>l \\ c>d}} c_{kl}^{cd} \langle \Phi_{ij}^{ab}|\hat{H}_N|\Phi_{kl}^{cd}\rangle$$

$$+ c_{ij}^{ab} R_{ij}^{ab} = 0 \quad , \quad \text{ahol} \qquad (\boxtimes)$$

$$R_{ij}^{ab} = \sum_{\substack{c,d,k,l\text{-ből} \\ \text{legalább 1 azonos} \\ \text{az } a,b,i,j,k\text{-val} \\ k>l,\ c>d}} c_{kl}^{cd} \langle \Phi|\hat{H}_N|\Phi_{kl}^{cd}\rangle$$

- A különböző CEPA módszereket az $R_{ij}^{ab}$ kezelése határozza meg.
- $R_{ij}^{ab} = 0$ közelítés $\Rightarrow$ LCCSD-vel ekvivalens
  ~ CEPA(0) (CCD esetre lásd. ($\Delta$)! ) 28. old.
- párenergiák: $\varepsilon_{ij} = \sum_{a<b} c_{ij}^{ab} \langle \Phi|\hat{H}_N|\Phi_{ij}^{ab}\rangle$

$$\Delta E_{corr} = \sum_{i<j} \varepsilon_{ij}$$

- Kelly's CEPA: $R_{ij}^{ab} = \sum_{\substack{k,l, \\ \text{ahol } k \text{ v. } l \\ \text{azonos } i\text{-vel v.} \\ j\text{-vel.}}} \varepsilon_{kl} = \left(\varepsilon_{ij} + \sum_k (\varepsilon_{ik} + \varepsilon_{kj})\right)$

  ~ elhagytuk a megkötéseket a virtuálisokra

- CEPA(2): $R_{ij}^{ab} = \varepsilon_{ij}$
- CEPA(1): $R_{ij}^{ab} = \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k \\ k\neq i \\ k\neq j}} (\varepsilon_{ik} + \varepsilon_{kj})$

- formálisan a C-ekben lineáris egyenletek, de az $\varepsilon_{ij}$-ek is C függőek $\Rightarrow$ iteratív megoldás
- A CEPA(2) egzakt a $2e^-$-os rendszerekre (vesd össze a ($\boxtimes$) egyenletet a CISD-egyenletekkel) és n db. nem-kölcsönható $e^-$ párra is, ha lokalizált pályákat használunk.
  $\Rightarrow$ nem invariáns a betöltött pályák forgatására
- A CEPA(1): nem-lokalizált pályákon is egzakt a nem-kölcsönható $2e^-$ rendszerekre.

— o —

## Averaged Coupled Pair Functional (ACPF) és az Averaged Quadratic CC (AQCC)

$$\Psi_{CI} = |\Phi\rangle + \sum_{I=1} C_I |I\rangle \qquad C_0 = 1$$

variációs-elv: $$E_g(\underline{c}) = \frac{\sum_{I,J=0} C_I C_J \langle I|H|J\rangle}{1 + g\sum_K C_K^2}, \text{ ha } g=1$$

- ha a nevező nem volna, akkor nem lenne gond a mérettkonzisztenciával $\Rightarrow$ Davidson-korrekció:

$$E_{g=0} - E_{g=1} = \Delta E_{corr} \cdot \frac{1 - C_0^2}{C_0^2} \; * \qquad \text{(lásd. előző ldalon)}$$

- más megközelítés: legyen a nevező független a rendszer méretétől!

nem-kölcsönható $2e^-$ rendszerből indulunk ki:

$$\Psi_{Ke_1} = \Phi_1 + \Psi_{c_1} \Rightarrow \langle \Psi_{Ke}|\Psi_{Ke}\rangle = \underbrace{\langle \Phi_1|\Phi_1\rangle}_{1} + \langle \Psi_{c_1}|\Psi_{c_1}\rangle$$

* megj.: A CISD $2e^-$ rendszerre egzakt, a DK ekkor sem nulla!

$$\Psi = \prod_{i=1}^{n} \Psi_{He_i} = 1 + \prod_i \langle \Psi_{c_i} | \Psi_{c_i} \rangle = 1 + n \langle \Psi_{c_1} | \Psi_{c_1} \rangle$$ (32)

– az $E_g$ nevezője: $1 + g \cdot n \langle \Psi_{c_1} | \Psi_{c_1} \rangle$

$\Rightarrow$ $g$ legyen $\frac{1}{n}$ : $g = \frac{2}{N}$ $\quad (N = 2n)$

~ Ez az ACPF módszer

– csökkenti a CI méretkonzisztencia hibáját, de nem egzaktul méretkonzisztens

– könnyen általánosítható multireferencia esetre.

– invariáns az occ–occ és virt–virt pályaf.-ra.

– a CEPA(2) módszer közelítésének tekinthető:

$$\frac{d E_g(\underline{c})}{d c_L} = \frac{1}{\left[1 + g \sum_{K=1} c_K^2\right]^2} \left\{ \left( \sum_{I=0} c_I \langle I | H | L \rangle + \sum_{I=0} c_I \langle L | H | I \rangle \right) \left[ 1 + g \sum_{K=1} c_K^2 \right] - \underbrace{\left\{ \sum_{I,J} c_I c_J \langle I | H | J \rangle \right\}}_{E_g(\underline{c}) \cdot [1 + g \cdot\ ]} 2 g c_L \right\} = 0$$

$$\Rightarrow \sum_{I=1} c_I \langle L | H | I \rangle = g \Delta E_g(\underline{c}) \cdot c_L$$

2x-es gerjesztésekre: $\left( \langle L | = \langle \Phi_{ij}^{ab} | \right)$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi \rangle + \sum_{k,c} c_k^c \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_k^c \rangle + \sum_{\substack{k>l \\ c>d}} c_{kl}^{cd} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle$$

$$= \underbrace{g \cdot \Delta E_g(\underline{c})}_{} \cdot c_{ij}^{ab} \ {}^{*}$$

$$\mathcal{E}_{ij}^{ab} = \frac{\Delta E_g}{n} \quad \text{~ átlagos párenergia}$$

$$= \overline{\varepsilon_{ij}}$$

---

* [illegible] $g = 0$ [illegible] a CEPA(0) [illegible]

- Hasonló módszer az AQCC:

az átlagos párenergia: $\bar{\varepsilon} = \dfrac{\Delta E}{\binom{N}{2}}$

$$R_{ij}^{ab} = \sum_{k>l,\, c>d} C_{kl}^{cd} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle$$

c,d,k,l-ből legal. 1 azonos az a,b,i,j-vel

k,l párok száma

$$\cong \sum_{k>l} \varepsilon_{kl} \approx \left( \binom{N}{2} - \binom{N-2}{2} \right) \bar{\varepsilon}$$

k,l-ből legalább 1 azonos az i,j-vel

azon k,l párok száma, ahol $k \neq i$ és $k \neq j$ ill. $l \neq i$ és $l \neq j$.

- „a CEPA(1) átlagolt verziója"
- invariáns az occ.-occ., virt-virt pályaforgatásokra
- $2e^-$-ra egzakt (lásd. ($\nabla$))
- nem tökéletesen méretkonzisztens és nem egzakt a nem-kölcsönható $e^-$-párokra.

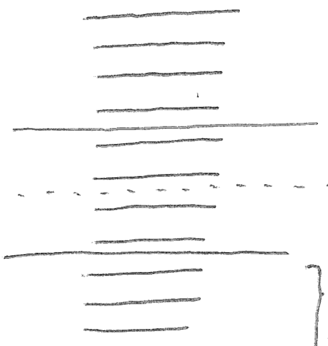
$$g_{AQCC} = 1 - \binom{N-2}{2} \Big/ \binom{N}{2} = 1 - \frac{(N-2)(N-3)}{N \cdot (N-1)} \qquad (\nabla)$$

- ill. 2 $e^-$-os rendszerre $g = 1 \Rightarrow E_{AQCC} = E_{CI}$

# Multireferencia módszerek

## MRCI

Tfh. a referencia fv. egy CAS-fv. és van egy kiválasztott $\Phi$ det.



inaktív virtuálisok $a, b, c, \dots$

aktív virtuálisok $A, B, C, \dots$ } $X, Y, Z, \dots$

aktív betöltöttek $I, J, K, \dots$

$i, j, k, \dots$ inaktív betöltöttek

$$\Psi_{MRCISD} = C_0\Phi + \sum_{ai} C_i^a \Phi_i^a + \sum C_{ij}^{ab}\Phi_{ij}^{ab} +$$

$$+ \sum_{aI} C_I^a \Phi_I^a + \sum C_i^A \Phi_i^A + \dots + \sum C_{iI}^{aA}\Phi_{iI}^{aA}$$

$$+ \dots + \sum C_{ijIJ\dots}^{abAB\dots}\Phi_{ijIJ\dots}^{abAB\dots}$$

$\forall$ aktív térbeli determinánshoz képest az 1x-es és 2x-es inaktív gerjesztések megjelennek:

$$\Psi_{MRCISD} = \sum_{\substack{\{a_1\dots a_r\}\\ \{i_1\dots i_s\}\\ \{A_1\dots A_m\}\\ \{I_1\dots I_n\}}} C^{a_1\dots a_r A_1\dots A_m}_{i_1\dots i_s I_1\dots I_n}\,\Phi^{a_1\dots a_r A_1\dots A_m}_{i_1\dots i_s I_1\dots I_n},$$

ahol $r, s \le 2$

- A fenti formulák det. bázison vannak megadva, de a lineáris parametrizációnak köszönhetően használhatunk CSF bázist is, a végeredményt ez nem befolyásolja.
- A gyakorlati szempontból hasznosabb CSF-es alak: $\Psi_{MRCISD} = \sum_I C^I \Psi_I + \sum_{S,a} C_a^S \Psi_S^a + \sum_{D,ab} C_{ab}^D \Psi_D^{ab}$

– itt I a referencia CAS fv-en és azon CSF-eken fut végig, amelyekben nincs az inaktív virtuálisokon elektron, s azokon a CSF-eken fut végig, ahol 1 db. $\bar{e}$ van az inaktív virt.-okon, D pedig a 2 inaktív virtuális pályán $\bar{e}$-t tartalmazó fv.-eket jelenti.

- Az MRCI egyenletek hatékony megoldásához direkt-CI módszerek kellenek.
- Nem extenzív.
- Drága: $\sim N_{akt.}\, n_o^2\, n_v^4$, ahol $N_{akt}$ az aktív tér det.-nak a száma.

—o—

<u>Internally contracted MRCI (ic-MRCI)</u>

- Közelítő MRCI módszer.
- Az egész MRCI tér helyett ún. „internally contracted" gerjesztések által definiált altérben oldják meg a variációs problémát.
- A teret most is CSF-ekkel fesszítjük ki:

$$\Psi_I,\ \Psi_S^a,\ \Psi_D^{ab}$$

- Gerjesztő op-ok:

$$\hat{E}_{pq} = \sum_\sigma p_\sigma^+ q_\sigma^-$$

$$\hat{E}_{pq,rs} = \sum_\sigma r_\sigma^+ \hat{E}_{pq} s_\sigma^- = \hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs} - \delta_{qr}\hat{E}_{ps}$$

- Az ic kétszeres gerjesztések:

$$\Psi_{xy\,p}^{ab} = \frac{1}{2}\left(\hat{E}_{ax,by} + p\,\hat{E}_{by,ax}\right)\Psi_0,\ \text{ahol}$$

$\Psi_0$ a referencia CAS fv, $p = \pm 1$.

– A $p$ értékétől függően az inaktív $e^-$-ok szinglet v. triplet csatoltak.

– A $\Psi_{XYp}^{ab}$ fv.-ek ált. nem-ortogonális, redundáns bázist alkotnak.

– A $\Psi_{XYp}^{ab}$ fv.-k az ortogonális $\Psi_p^{ab}$ CSF bázisra kifejthetők: $\Psi_{XYp}^{ab} = \sum_p \langle \Psi_{XYp}^{ab} | \Psi_p^{ab} \rangle \Psi_p^{ab}$

– Az ic $\Psi_{XYp}^{ab}$ fv.-ek terében egy ortogonális bázist definiálunk (szimmetrikus ortogonalizáció)

$$\langle \Psi_{XYp}^{ab} | \Psi_{ZVq}^{cd} \rangle = \frac{1}{2} \delta_{pq} \left( \delta_{ac}\delta_{bd} + p\, \delta_{ac}\delta_{bc} \right) S_{XY,ZV}^{(p)} = \circledast$$

[Zárójelben: $[\hat{E}_{pq}, \hat{E}_{rs}] = \hat{E}_{ps}\delta_{qr} - \hat{E}_{rq}\delta_{ps}$

$\circledast = \frac{1}{4} \langle \Psi_0 | (\hat{E}_{aX,bY}^{+} + p\,\hat{E}_{bX,aY}^{+})(\hat{E}_{cZ,dV} + p\,\hat{E}_{dZ,cV}) | \Psi_0 \rangle$

$\langle \Psi_0 | \hat{E}_{aX,bY}^{+} \hat{E}_{cZ,dV} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | (\hat{E}_{bY}^{+} E_{aX}^{+} - \underbrace{\delta_{Xb} E_{aY}^{+}}_{0})(\hat{E}_{cZ}\hat{E}_{dV}) | \Psi_0 \rangle =$

$\hat{E}_{aX}^{+} = \hat{E}_{Xa} \qquad \hat{E}_{Xa}\hat{E}_{cZ} = \hat{E}_{cZ}\hat{E}_{Xa} + \hat{E}_{XZ}\delta_{ac} - \hat{E}_{ca}\delta_{XZ}$

$= \langle \Psi_0 | \underbrace{\hat{E}_{Yb}\hat{E}_{cZ}}_{\hat{E}_{YZ}\delta_{bc} + \text{nullát adó}} \underbrace{\hat{E}_{Xa}\hat{E}_{dV}}_{E_{XV}\delta_{ad} + \text{nullát adó}} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{E}_{Yb} \overbrace{\hat{E}_{XZ}\hat{E}_{dV}}^{E_{XZ}E_{Yb} + E_{XZ}\delta_{bX} - E_{Xb}\delta_{YZ}} | \Psi_0 \rangle \delta_{ac}$

$- \langle \Psi_0 | \hat{E}_{Yb} \underbrace{\hat{E}_{ca}\hat{E}_{dV}}_{\hat{E}_{dV}\hat{E}_{ca} + \hat{E}_{cV}\delta_{ad} - \hat{E}_{da}\delta_{cV}} | \Psi_0 \rangle \delta_{XZ} =$

mert $\hat{E}_{ca} | \Psi_0 \rangle = 0$

$= \langle \Psi_0 | \hat{E}_{YZ}\hat{E}_{XV} | \Psi_0 \rangle \delta_{bc}\delta_{ad} + \langle \Psi_0 | \hat{E}_{XZ} \underbrace{\hat{E}_{Yb}\hat{E}_{dV}}_{\hat{E}_{YV}\delta_{bd}} | \Psi_0 \rangle \delta_{ac} - \langle \Psi_0 | \underbrace{\hat{E}_{Xb}\hat{E}_{dV}}_{\hat{E}_{XV}\delta_{bd}} | \Psi_0 \rangle \delta_{ac}\delta_{YZ}$

$- \langle \Psi_0 | \underbrace{\hat{E}_{Yb}E_{cV}}_{\hat{E}_{YV}\delta_{bc}} | \Psi_0 \rangle \delta_{XZ}\delta_{ad} = \langle \Psi_0 | \hat{E}_{YZ,XV} | \Psi_0 \rangle \delta_{bc}\delta_{ad} + \langle \Psi_0 | \hat{E}_{XZ,YV} | \Psi_0 \rangle \delta_{ac}\delta_{bd}$ ]

$$\Rightarrow \quad S^{(p)}_{XY,ZV} = \langle \Psi_0 | \hat{E}_{XZ,YV} + p\,\hat{E}_{XV,YZ} | \Psi_0 \rangle$$

még némi számolás után...

$$\Psi^{ab}_{\bar{D}p} = \sum_{X \geq Y} \left[ \underline{\underline{S}}^{(p)} \right]^{-1/2}_{\bar{D},XY} \Psi^{ab}_{XYp}$$

( $\underline{\underline{S}}^{-1/2} \underline{s}_D = s_D^{-1/2} \underline{s}_D$, $D = 1, \dots, k$, ahol $s_{k+1}, s_{k+2}, \dots \simeq 0$ sajátértékeket eldobjuk)

- $\underline{\underline{S}}$ már nem függ az inaktív virtuálisoktól!
- az ic 1x-es gerjesztéseket elvileg lehetne hasonlóan kezelni
- nehézségek: az ic 1x-es és ic 2x-es gerjesztések közötti mátrixelemek számítása nehéz $\Rightarrow$ a $\Psi_I$ és $\Psi^a_s$ fv.-ek alterét érdemes CSF-ekkel leírni

$$\Rightarrow \quad \Psi_{MRCISD} = \sum_I c^I \Psi_I + \sum_{s,a} c^s_a \Psi^a_s + \underbrace{\sum_{\substack{D,ab\\p}} c^{\bar{D}p}_{ab} \Psi^{ab}_{\bar{D}p}}$$

$$\sum_{X>Y} \sum_{p,ab} C^{XYp}_{ab} \Psi^{ab}_{XYp},$$

ahol $C^{XYp}_{ab} = \sum_{\bar{D}} \left[ \underline{\underline{S}}^{(p)} \right]^{-1/2}_{\bar{D},XY} C^{\bar{D}p}_{ab}$

- a $\Psi^{ab}_{\bar{D}p}$ fv. száma csak a $m^2 \cdot (\text{inaktív virt})^2$-nel arányos, ahol $m$ az aktív pályák száma: ált.-ban $m^2 \ll N_{akt}$ (aktívtérbeli det. száma)

—o—

<u>SR-MRCC</u> (Single-reference-based multi-reference CC)

- Az MRCI-hez hasonló ideológia

$\Psi_{SR\text{-}MRCCSD} = e^{\hat{T}} |\Phi\rangle$, ahol $|\Phi\rangle$ a CAS-tér egy determinánsa és

$$\hat{T} = \sum_{r,s \leq 2} \sum_{m,n} t^{a_1 \dots a_r A_1 \dots A_m}_{i_1 \dots i_s I_1 \dots I_n} a^+_1 \dots a^+_r A^+_1 \dots A^+_m I_n \dots I_1 \dots i_1$$

$\{a_1, \dots, a_r\}$, $\{i_1, \dots, i_s\}$, $\{A_1, \dots, A_m\}$, $\{I_1, \dots, I_n\}$

$\forall$ CAS det.-hez képest az x1-es és 2x-es gerj. megjelennek

- A CC egyenletek megoldása a SR-CC-t követi
- Drága: $\sim N_{akt}\, n_o^2\, n_v^4$
- Az eredmény függ a $\Phi$ megválasztásától
- nincs jobb...

# CASPT

- emlékeztető: RS-PT

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \Rightarrow \begin{cases} \Psi = \Psi_0 + \lambda \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \dots \\ E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots \end{cases}$$

0. rend $\hat{H}_0 |\Psi_0\rangle = E_0 |\Psi_0\rangle$ és $\langle \Psi_0 | \Psi_i \rangle = 0$, ha $i \neq 0$

1. rend $(\hat{H}_0 - E_0)|\Psi_1\rangle = (E_1 - \hat{V})|\Psi_0\rangle$

2. rend $(\hat{H}_0 - E_0)|\Psi_2\rangle = (E_1 - \hat{V})|\Psi_1\rangle + E_2 |\Psi_0\rangle$

$\vdots$

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_0 | \Psi_0 \rangle$$
$$E_1 = \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle$$
$$E_2 = \langle \Psi_0 | V | \Psi_1 \rangle$$
$\vdots$

$$\hat{P} = |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|$$
$$\hat{P} + \hat{Q} = \hat{I}$$
$$\hat{R} = \hat{Q}(E_0 - \hat{H})^{-1}\hat{Q}$$
$$|\Psi_1\rangle = \hat{R}\hat{V}|\Psi_0\rangle = \hat{R}\hat{H}|\Psi_0\rangle$$

- Møller–Plesset PT (MP-PT)

$\hat{H}_0 = \hat{F}_N$, ahol $\hat{F}$ az N-részecskés Fock-op.

$E_1 \neq 0$, de az $E_0 + E_1 = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = E_{HF}$

- HF kanonikus pályákat használva ($\hat{F}_D = \sum_p \varepsilon_p \hat{E}_p$)

$$E_n^{(MP)} = E_n^{(MBPT)}$$

- $\hat{H}_0$ pályafüggetlen def. (invariáns az occ-occ, virt-virt forgatásokra)

$$|\Psi_1\rangle = \sum_{K \neq HF} \frac{|\Phi_K\rangle\langle\Phi_K|\hat{H}|\Phi\rangle}{E_0^{HF} - E_0^K} \overset{\text{Brillouin-t}}{=} \sum_{\substack{a<b \\ i<j}} \frac{|\Phi_{ij}^{ab}\rangle\langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H}|\Phi\rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}$$

$$\hat{F}\Phi = \sum_{i \in occ} \varepsilon_i \Phi$$

– multireferencia eset

$$\hat{H}_0 = \hat{P}_0 \hat{F} \hat{P}_0 + \hat{P}_K \hat{F} \hat{P}_K + \hat{P}_{SD} \hat{F} \hat{P}_{SD} + \hat{P}_X \hat{F} \hat{P}_X ,$$

ahol $\hat{P}_0 = |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|$ és $\Psi_0$ a CAS referencia (pl. MCSCF),

$\hat{P}_K = \sum_L |\Psi_L\rangle\langle\Psi_L|$, ahol $\Psi_L$ a CAS teret kifeszítő egyéb fv.-ek: $\langle\Psi_L|\hat{H}|\Psi_0\rangle = E_{CAS}\langle\Psi_L|\Psi_0\rangle = 0$,

$\hat{P}_{SD} = \sum_{a,s} |\Psi_s^a\rangle\langle\Psi_s^a| + \sum_{a,b} |\Psi_p^{ab}\rangle\langle\Psi_p^{ab}|$ és

$\hat{P}_X$ a magasabban gerjesztett áll.-ra vetít.

– Az $\hat{F}$ a HF probléma Fock-op.-ának egy lehetséges általánosítása:

$$\hat{F} = \sum_{pq} f_{pq} \hat{E}_{pq} \text{ , ahol}$$

$$f_{pq} = h_{pq} + \sum_{r,s} D_{rs}\left(\langle pr|qs\rangle - \frac{1}{2}\langle pq|rs\rangle\right) \text{ és}$$

$D_{rs}$ a sűrűség-mátrix: $D_{rs} = \langle\Psi_0|\hat{E}_{rs}|\Psi_0\rangle$

– Ha a $\Psi_0$ 1 det. fv., akkor az MP-PT-et kapjuk vissza.

– A $\hat{P}_{SD}$ alteret CSF-ekkel írhatjuk le.

– A hullámfv. elsőrendű korrekciójához csak a $\hat{P}_{SD}$ elemei adnak járulékot: $\hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs}|\Psi_0\rangle = |\Psi_{qs}^{pr}\rangle$, ahol legalább 1 index inaktív. $\Psi_1 \sim \sum C_{qs}^{pr} |\Psi_{qs}^{pr}\rangle \in \hat{P}_{SD}$

– A zerdueus-op.-t nem lehet közvetlenül invertálni (nem diagonális!) $\Rightarrow$ iteratív eljárás (pl. Davidson)

$$(\hat{H}_0 - E)|\Psi_1\rangle = -\hat{V}|\Psi_0\rangle$$

– A CASPT nem méretkonzisztens

# Analitikus gradiensek

Helgaker – Jørgensen – Olsen: Mol. Elect-Str. T.
Roos: Nyári iskola jegyzet
Klopper jegyzet
Shavitt – Bartlett könyv

## Bevezető

$$E(\underline{\mu}) = E^{(0)} + \sum_i \frac{\partial E}{\partial \mu_i}\bigg|_0 \mu_i + \frac{1}{2}\sum_{ij} \mu_i \frac{\partial E}{\partial \mu_i \partial \mu_j}\bigg|_0 \mu_j + \dots$$

- Az energia sorfejtése a Hamilton op. egy paramétere szerint (geometria, elektromos v. mágneses tér stb.)
- A sztatikus (nem időfüggő) tulajdonságok az energia deriváltjainak segítségével számolhatók.

## Példák

- geometria

$$E(\underline{x}) = E^{(0)} + \underbrace{\frac{\partial E}{\partial \underline{x}}\bigg|_0}_{\text{gradiens}} \cdot \Delta \underline{x} + \frac{1}{2}\Delta \underline{x}^T \underbrace{\frac{\partial^2 E}{\partial \underline{x}\partial \underline{x}}\bigg|_0}_{\text{Hess-mátrix}} \Delta \underline{x} + \dots$$

  - Egyensúlyi geometria v. átmeneti állapot kereséséhez
  - Hess-mátrix $\Rightarrow$ erőállandók $\Rightarrow$ rezgési-forgási áll. leírása
  - A PES pontos jellemzéséhez szükség lehet a magasabb rendű deriváltakra is.

- elektromos tér

$$E(\underline{\varepsilon}) = E^{(0)} + \underbrace{\frac{\partial E}{\partial \underline{\varepsilon}}\bigg|_{\underline{\varepsilon}=0}}_{-\underline{p}\ \text{dipólmomentum}} \underline{\varepsilon} + \frac{1}{2}\underline{\varepsilon}^T \underbrace{\frac{\partial E}{\partial \underline{\varepsilon}\partial \underline{\varepsilon}}\bigg|_{\underline{\varepsilon}=0}}_{\text{polarizációs tenzor}} \underline{\varepsilon} + \dots$$

  - Erős terek esetén szükség lehet a magasabb rendű tagokra is $\Rightarrow$ hiperpolarizációs tenzorok
  - Nem-homogén terek esetén a kvadrupólmomentumot is figyelembe kell venni $\Rightarrow$ a tér gradiense szerinti deriváltak

$$Q_{ij} = \int \varrho(\underline{r})(3 r_i r_j - r^2 \delta_{ij})\, d^3 r$$

[Az energia multipól sorfejtése: $E = q\phi(0) - \underline{p}\,\underline{\varepsilon}|_0 - \frac{1}{6}\sum_{ij} Q_{ij} \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial x_i}\Big|_0 + \dots$]

– mágneses tér

$$E(\underline{B},\underline{\mu}^N) = E^{(0)} + \underbrace{\left.\frac{\partial E}{\partial \underline{\mu}^N}\right|_0 \underline{\mu}^N + \left.\frac{\partial E}{\partial \underline{B}}\right|_0 \underline{B}}_{\text{ha } S_z=0 \text{, akkor ezek nullák}} + \frac{1}{2}\underline{B}^T \left.\frac{\partial E}{\partial \underline{B}\partial \underline{B}}\right|_0 \underline{B}$$

$\underline{\mu}^N = (\mu^N_{K}, \mu^N_{L}, \ldots)$ — ha $S_z=0$, akkor ezek nullák — szuszceptibilitás

$$+ \underline{\mu}^N \left.\frac{\partial E}{\partial \underline{\mu}^N \partial \underline{B}}\right|_0 \underline{B} + \frac{1}{2}\underline{\mu}^N \left.\frac{\partial E}{\partial \underline{\mu}^N \partial \underline{\mu}^N}\right|_0 \underline{\mu}^N + \ldots$$

→ magspin–magspin csatolás

↳ $\mu_0=0$, $\underline{B}=0$

→ 3×3-as identitás

$$E_{N\,\text{mágneses}} = -\sum_K \underline{\mu}^N_K (\underline{\underline{I}} - \underline{\underline{\sigma}}_K)\underline{B} \quad \sim \text{Zeeman kht-ás}$$

$\sum$ összegzés a magokra

↳ az $e^-$-tér árnyékolása (árnyékolási tenzor)

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \underline{\mu}^N_K \partial \underline{B}} = -\underline{\underline{I}} + \underline{\underline{\sigma}}_K$$

## Az energia deriváltjai variációs módszereknél

– „teljesen" variációs módszereket vizsgálunk, ahol a $\Psi$ $\forall$ paraméterét variációsan határozzuk meg (a CISD nem ilyen, mert a pályákat nem a CISD energia minimuma definiálja)

$E = E(\underline{x}, \underline{\lambda})$, ahol a $\underline{\lambda}$ paramétereket a

$$\left.\frac{\partial E(\underline{x},\underline{\lambda})}{\partial \underline{\lambda}}\right|_0 = 0 \quad \text{feltétel adja.}$$

– A gradiens:

$$\frac{dE}{dx_i} = \left.\frac{\partial E}{\partial x_i}\right|_0 + \sum_j \left.\frac{\partial E}{\partial \lambda_j}\right|_0 \frac{\partial \lambda_j}{\partial x_i}$$

$$[*] \qquad \frac{dE(\underline{x})}{d\underline{x}} = \left.\frac{\partial E(\underline{x},\underline{\lambda})}{\partial \underline{x}}\right|_0 + \underbrace{\left.\frac{\partial E(\underline{x},\underline{\lambda})}{\partial \underline{\lambda}}\right|_0}_{0} \frac{\partial \underline{\lambda}}{\partial \underline{x}} \quad \sim \text{lánc-szab.}$$

– A Hess-mátrix:

$$\frac{d^2 E(\underline{x})}{d\underline{x}^2} = \left.\frac{\partial^2 E(\underline{x},\underline{\lambda})}{\partial \underline{x}^2}\right|_0 + \left.\frac{\partial^2 E(\underline{x},\underline{\lambda})}{\partial \underline{\lambda}\,\partial \underline{x}}\right|_0 \frac{\partial \underline{\lambda}}{\partial \underline{x}}$$

~ az elsőrendű válasz ter.

(*)

$$\left[ \quad \frac{d^2 E}{dx_i dx_j} = \left.\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j}\right|_0 + \sum_\ell \left.\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda_\ell \partial x_i}\right|_0 \frac{\partial \lambda_\ell}{\partial x_j} \right.$$

$$\left.\frac{\partial E(\underline{x},\underline{\lambda})}{\partial \underline{\lambda}}\right|_0 = 0 \quad \Longrightarrow \quad \frac{d}{d\underline{x}} \left.\frac{\partial E(\underline{x},\underline{\lambda})}{\partial \underline{\lambda}}\right|_0 = 0$$

↳ $\underline{\lambda} = \underline{\lambda}_0(\underline{x})$

$$\underbrace{\left.\frac{\partial^2 E}{\partial \underline{x}\, \partial \underline{\lambda}}\right|_0}_{\left.\frac{\partial}{\partial \underline{x}} \underline{F}\right|_0} + \underbrace{\left.\frac{\partial^2 E(\underline{x},\underline{\lambda})}{\partial \underline{\lambda}\, \partial \underline{\lambda}}\right|_0}_{\underline{\underline{G}}} \frac{\partial \underline{\lambda}}{\partial \underline{x}} = 0$$

$$\left[ \left.\frac{\partial E}{\partial x_i \partial \lambda_j}\right|_0 + \sum_k \left.\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda_j \partial \lambda_k}\right|_0 \frac{\partial \lambda_k}{\partial x_i} = 0 \right.$$

~ elektronikus gradiens és a Hess-mátrix

↳ vesd össze a ⊛-al!

$$\Longrightarrow \quad \left.\underline{\underline{G}}\right|_0 \frac{\partial \underline{\lambda}}{\partial \underline{x}} = -\left.\left(\frac{\partial}{\partial \underline{x}} \underline{F}\right)\right|_0$$

~ egyenlet a lineáris válaszra [**]

– A full-CI deriváltak: első derivált

$$\Psi_{FCI} = \sum_K c_K |K\rangle$$

$$E_{FCI} = \frac{\langle \Psi_{FCI} | \hat{H} | \Psi_{FCI} \rangle}{\langle \Psi_{FCI} | \Psi_{FCI} \rangle} \quad \sim \text{minimum} \Longrightarrow \underline{c}$$

Tfh. $\langle \Psi_{FCI} | \Psi_{FCI} \rangle = 1$

$$E_{FCI}(\underline{x}, \underline{c}) = \langle \Psi_{FCI}(\underline{c}) | \hat{H}(\underline{x}) | \Psi_{FCI}(\underline{c}) \rangle$$

$$\frac{dE_{FCI}}{d\underline{x}} \overset{[*]}{\underset{\Downarrow}{=}} \langle \Psi_{FCI}(\underline{c}) | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \underline{x}} | \Psi_{FCI}(\underline{c}) \rangle \qquad !!!$$

Hellman–Feynmann tétel

– példa: Ha $\underline{x}$ a geometriát jelenti, akkor

$$\hat{H}(\underline{x}) = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_{iK} \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{KL} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}}$$

$$\underline{F}_K = -Z_K \langle \Psi_{FCI} | \sum_i \frac{\underline{r}_{iK}}{r_{iK}^3} | \Psi_{FCI} \rangle + Z_K \sum_{K \neq L} \frac{Z_L \underline{R}_{LK}}{R_{LK}^3}$$

↳ K-ik mag koord. szerinti derivált.

– második derivált:



$$E_{FCI} = \frac{\sum_{IK} c_I c_K \langle I|\hat{H}|K\rangle}{\sum_L c_L^2}$$

$$\frac{\partial E_{FCI}}{\partial c_J} = \frac{\sum_I c_I \langle I|\hat{H}|J\rangle + \sum_I c_I \langle J|\hat{H}|I\rangle}{\sum_L c_L^2} - E_{FCI}\frac{1}{\left(\sum_L c_L^2\right)^2} 2c_J$$

$\sum_L c_L^2 = 1$ és $\hat{P} = 1 - |\Psi_{FCI}\rangle\langle\Psi_{FCI}|$

$$= 2\,\frac{\sum_I c_I \langle I|\hat{H}|J\rangle - E_{FCI}\cdot c_J}{\sum_L c_L^2} \overset{\downarrow}{=} 2\langle J|\hat{P}\hat{H}|\Psi_{FCI}\rangle$$

$$\frac{\partial^2 E_{FCI}}{\partial c_K \partial c_J} = \frac{2}{\sum_L c_L^2}\left(\langle K|\hat{H}|J\rangle - E_{FCI}\,\delta_{JK}\right) - \frac{\partial E}{\partial c_J}\frac{1}{\sum_L c_L^2} 2c_K$$

$$\underline{\underline{G}}\Big|_{0KJ} = 2\langle K|\hat{H}|J\rangle - 2\delta_{JK} E_{FCI} \left(= \frac{\partial E(\underline{x},\underline{\Delta})}{\partial\underline{\Delta}\,\partial\underline{\Delta}}\right)$$

$\hookrightarrow \left.\frac{\partial E}{\partial c_J}\right|_0 = 0$

$$\underline{F}_J = 2\langle\Psi_{FCI}|\hat{H}\hat{P}|J\rangle$$

$$[**] \Rightarrow \quad -2\langle\Psi_{FCI}|\frac{\partial H}{\partial\underline{x}}\hat{P}|J\rangle = \sum_K \left[\langle J|\hat{H}|K\rangle - E_{FCI}\,\delta_{KJ}\right]\frac{\partial c_K}{\partial\underline{x}}$$

– meg kell oldani a $\frac{\partial c_K}{\partial\underline{x}}$-ekre!

$$\circledast \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2 E_{FCI}}{d\underline{x}^2} = \langle\Psi_{FCI}|\frac{\partial^2\hat{H}(\underline{x})}{\partial\underline{x}^2}|\Psi_{FCI}\rangle + 2\sum_J \langle\Psi_{FCI}|\hat{H}\hat{P}|J\rangle\frac{\partial c_J}{\partial\underline{x}}$$

Hess-mátrix a FCI esetben...

$$= \langle\Psi_{FCI}|\frac{\partial^2\hat{H}(\underline{x})}{\partial\underline{x}^2}|\Psi_{FCI}\rangle + 2\langle\Psi_{FCI}|\hat{H}\hat{P}|\frac{\partial\Psi_{FCI}}{\partial\underline{x}}\rangle$$

– Deriváltak a HF módszerrel

LCAO: $\phi_p(\underline{r},\underline{x}) = \sum_\mu C_{\mu p}\, \chi_\mu(\underline{r},\underline{x})$

MO index, AO index, az AO centruma

$$E_{HF} = \sum_{i\in occ} h_{ii} + \frac{1}{2}\sum_{ij\in occ} \langle ij||ij\rangle + \sum_{K>L}\frac{Z_K Z_L}{R_{KL}}$$

~ spinpályákban $\varphi_i = \varphi_i(\underline{r},\underline{x})\,\sigma_i$

$$E_{RHF} = 2\sum_{i\in occ} h_{ii} + \sum_{ij\in occ}(2g_{iijj} - g_{ijij}) + \sum_{K>L}\frac{Z_K Z_L}{R_{KL}}$$

~ pályákban

$g_{ijkl} = \langle ik|jl\rangle = g_{ijkl}(\underline{x})$

$h_{ij} = h_{ij}(\underline{x})$

– HF egyenletek a Lagrange-féle multiplikátor módszerrel:

$S_{ij} = \langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij}$ ~ az MO-k ortogonalitása

$L_{HF} = E_{HF} - 2\sum_{ij}\varepsilon_{ij}(S_{ij}-\delta_{ij})$, ahol az $\varepsilon_{ij}$-k megfelelő megválasztása az ortogonalitást garantálja:

$= L_{HF}(\underline{\underline{C}},\underline{\underline{\varepsilon}})$ ~ HF Lagrange-fv.

$$\frac{\partial L_{HF}}{\partial C_{\mu i}} = \frac{\partial E_{HF}}{\partial C_{\mu i}} - \sum_{kl}\varepsilon_{kl}\frac{\partial S_{kl}}{\partial C_{\mu i}} = 0$$

$$\frac{\partial L_{HF}}{\partial \varepsilon_{ij}} = S_{ij} - \delta_{ij} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial E_{HF}}{\partial C_{\mu i}} = \sum_{kl}\varepsilon_{kl}\frac{\partial S_{kl}}{\partial C_{\mu i}}$$

$\Downarrow$ HF egyenletek

$$\sum_\nu F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \sum_{\nu j} S_{\mu\nu} C_{\nu j}\varepsilon_{ji}$$

ahol $F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\rho\sigma} P_{\rho\sigma}\left(g_{\mu\nu\rho\sigma} - \frac{1}{2} g_{\mu\sigma\rho\nu}\right)$

és $P_{\rho\sigma} = 2\sum_{i\in occ} C_{\rho i} C_{\sigma i}$

Zárójelben:

$\sum_j h_{jj} = \sum_{\mu\nu} C_{\nu j} C_{\mu j} h_{\nu\mu}$

$\frac{\partial \sum_j h_{jj}}{\partial C_{\mu i}} = 2\sum_\nu h_{\mu\nu} C_{\nu i}$

$\sum_{kl} g_{kkll} = \sum_{\substack{\mu\nu\rho\sigma \\ ij}} g_{\mu\nu\rho\sigma} C_{\mu i} C_{\nu i} C_{\rho j} C_{\sigma j}$

$\frac{\partial \sum_{kl} g_{kkll}}{\partial C_{\mu i}} = 4\sum_{\substack{\nu\rho\sigma \\ j}} g_{\mu\nu\rho\sigma} C_{\rho j} C_{\sigma j} C_{\nu i}$

$\frac{\partial \sum_{kl} S_{kl}\varepsilon_{kl}}{\partial C_{\mu i}} = 2\sum_k \varepsilon_{ki} C_{\nu k} S_{\mu\nu}$

– a HF gradiens meghatározása:

Mivel a HF módszer „teljesen" variációs:

$$\frac{dE_{HF}}{dx_i} = \left.\frac{dL_{HF}}{dx_i}\right|_0 = \left.\frac{\partial L_{HF}}{\partial x_i}\right|_0 \left( = \left.\frac{\partial L_{HF}}{\partial x_i}\right|_0 + \sum_{\mu k} \underbrace{\left.\frac{\partial L_{HF}}{\partial C_{\mu k}}\right|_0}_{\text{ez 0!}} \frac{\partial C_{\mu k}}{\partial x_i} \right)$$

↳ ahol a HF egy. teljesülnek!

$$= \frac{\partial E_{HF}(\underline{x}, \underline{c})}{\partial x_i} - \sum_{ke} \varepsilon_{ke} \frac{\partial S_{ke}}{\partial x_i}$$

$$= \sum_{ke} D_{ke} \frac{\partial h_{ke}}{\partial x_i} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} d_{pqrs} \frac{\partial g_{pqrs}}{\partial x_i} - \sum_{ke} \varepsilon_{ke} \frac{\partial S_{ke}}{\partial x_i} + \underbrace{F_i}_{\text{magtaszításból}}$$

↳ RHF-re $D_{ke} = 2\delta_{ke}$

↳ RHF-re $d_{iijj} = 2$, $d_{ijij} = -1$, egyébként 0.

AO pályákon

$$= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \frac{\partial h_{\mu\nu}}{\partial x_i} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\varrho\sigma} d_{\mu\nu\varrho\sigma} \frac{\partial g_{\mu\nu\varrho\sigma}}{\partial x_i} - \sum_{\mu\nu} \varepsilon_{\mu\nu} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial x_i} + F_i,$$

ahol pl. $\varepsilon_{\mu\nu} = \sum_{ke} C_{\mu k} C_{\nu e} \varepsilon_{ke}$, stb.

~ megjelennek az atompályák deriváltjai:

$$\text{pl. } \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \mu\varrho|\nu\sigma\rangle = \left\langle \left(\frac{\partial}{\partial x_i}\mu\right)\varrho \middle| \nu\sigma\right\rangle + \left\langle \mu\left(\frac{\partial}{\partial x_i}\varrho\right) \middle| \nu\sigma\right\rangle + \left\langle \mu\varrho \middle| \left(\frac{\partial}{\partial x_i}\nu\right)\sigma\right\rangle + \left\langle \mu\varrho \middle| \nu\frac{\partial}{\partial x_i}\sigma\right\rangle$$

~ teljes (végtelen) bázisban ezek nélkül és az FCI-nél talált alakot kapjuk

~ a 2e⁻ int. deriváltak költsége nagy rendszerekre az integrálok számával arányos: ∀ integrál max. 12 deriválthoz ad járulékot.

– A HF gradienset a másodkvantált formalizmusból

~ a másodkvantálás előnye: a hullámfv. betöltési-szám vektorokkal van kifejezve (nullák és egyek...)
$\Rightarrow$ a bázisra vonatkozó infók a másodkvantált
$\hat{H}$ op-ban jelennek csak meg.

~ a $\hat{H}$-op másodkvantált alakját érdemes nem-ortogonális bázisban is megadni:

$$\varphi_i(\underline{x}) = \sum_\mu C_{\mu i}\, \chi_\mu(\underline{x}) \xrightarrow{\underline{x} \to \underline{x} + \delta\underline{x}} \varphi_i(\underline{x}+\delta\underline{x}) = \sum_\mu C_{\mu i}\, \chi_\mu(\underline{x}+\delta\underline{x})$$

$$\Downarrow \qquad\qquad \Downarrow$$

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \qquad S_{ij} = \langle \varphi_i(\underline{x}+\delta\underline{x}) | \varphi_j(\underline{x}+\delta\underline{x}) \rangle \neq \delta_{ij}$$

~ Legyen $\langle \eta_i | \eta_j \rangle = S_{ij}$

Szimmetrikus ortogonalizáció: $\tilde{\eta}_i = \sum_j (\underline{\underline{S}}^{-1/2})_{ij}\, \eta_j$

$\Rightarrow$ $\tilde{\eta}_i^+ = \sum_j (\underline{\underline{S}}^{-1/2})_{ij}\, \eta_j^+$

zárójelben: $\langle \tilde{\eta}_i | \tilde{\eta}_k \rangle = \sum_{jl} (\underline{\underline{S}}^{-1/2})_{kl} (\underline{\underline{S}}^{-1/2})_{ji} \cdot S_{jl} = \delta_{ik}$

$\{\tilde{\eta}_i^+, \tilde{\eta}_k^-\} = \delta_{ik}$ és

$\{\eta_i^+, \eta_k^-\} = S_{ik}$

Ĥ-op nem-ortogonális bázisban

$$\hat{h} = \sum_{pq} h_{pq}\, \tilde{\eta}_p^+ \tilde{\eta}_q^- = \sum_{\substack{rs\\pq}} \underbrace{(\underline{\underline{S}}^{-1/2})_{rp}\, h_{pq}\, (\underline{\underline{S}}^{-1/2})_{qs}}_{\tilde{h}_{rs}}\, \eta_r^+ \eta_s^-$$

$$\hat{g} = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq||sr \rangle\, \tilde{\eta}_p^+ \tilde{\eta}_q^+ \tilde{\eta}_r^- \tilde{\eta}_s^- =$$

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{pqrs\\uvxy}} \underbrace{(\underline{\underline{S}}^{-1/2})_{up} (\underline{\underline{S}}^{-1/2})_{vq} \langle pq||sr \rangle (\underline{\underline{S}}^{-1/2})_{sy} (\underline{\underline{S}}^{-1/2})_{rx}}_{g_{uyvx}}\, \eta_u^+ \eta_v^+ \eta_x^- \eta_y^-$$

~ Az RHF energiafunkcionál másodkvantált alakja

$$|\Phi_{HF}\rangle = \prod_i a_i^+ |\rangle$$

pályaforgatás: $e^{-\hat{\varkappa}}|\Phi_{HF}\rangle$, ahol

$$\hat{\varkappa} = \sum_{ai} \varkappa_{ai} (\hat{E}_{ai} - \hat{E}_{ia})$$

(lásd.: MCSCF)

$$E(\underline{\varkappa}, \underline{x}) = \langle\Phi_{HF}| e^{\hat{\varkappa}} \hat{H} e^{-\hat{\varkappa}} |\Phi_{HF}\rangle$$

BCH-form.

$$\overset{\downarrow}{=} E_{HF} + \langle\Phi_{HF}| [\hat{\varkappa}, \hat{H}] |\Phi_{HF}\rangle + \langle\Phi_{HF}| [\hat{\varkappa}, [\hat{\varkappa}, \hat{H}]] |\Phi_{HF}\rangle$$

$$\left.\frac{\partial E}{\partial \varkappa_{ai}}\right|_0 = \langle\Phi_{HF}| [\hat{E}_{ai}, \hat{H}] |\Phi_{HF}\rangle = 0 \qquad + \ldots$$

HF egy. teljesülnek ($\underline{\varkappa}=0$)

↳ Brillouin-tétel

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \varkappa_{ai} \partial \varkappa_{bj}} = \langle\Phi_{HF}| [\hat{E}_{ai}, [\hat{E}_{bj}, \hat{H}]] + [\hat{E}_{bj}, [\hat{E}_{ai}, \hat{H}]] |\Phi_{HF}\rangle$$

Az $E(\underline{\varkappa}, \underline{x})$ funkcionál biztosítja az RHF „teljesen" variációs jellegét.

$\Rightarrow$ H-F-tétel: $\dfrac{dE_{HF}}{dx_i} = \langle\Phi_{HF}| \dfrac{\partial \hat{H}}{\partial x_i} |\Phi_{HF}\rangle$, $\forall i$-re.

$$\hat{H}(\underline{x}) = \sum_{rs} \tilde{h}_{rs}(\underline{x}) \eta_r^+ \eta_s^- + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \tilde{g}_{pqrs}^{(\underline{x})} \eta_p^+ \eta_r^+ \eta_s^- \eta_q^-, \quad !$$

ahol az $\underline{x}_0$ ref. pontban $\underline{\underline{S}}(\underline{x}_0) = \underline{\underline{I}}$

$$\frac{\partial \tilde{h}_{rs}}{\partial x_i} = \frac{\partial h_{rs}}{\partial x_i}\Big|_0 + \sum_{pq} h_{pq} \left(\frac{\partial \underline{\underline{S}}^{-1/2}}{\partial x_i}\right)_{0\,rp} \delta_{qs} + \sum_{pq} h_{pq}\, \delta_{rp} \left(\frac{\partial \underline{\underline{S}}^{-1/2}}{\partial x_i}\right)_{0\,qs}$$

$$= \frac{\partial h_{rs}}{\partial x_i}\Big|_0 - \frac{1}{2} \sum_{p} h_{ps} \left(\frac{\partial \underline{\underline{S}}}{\partial x_i}\right)_{0\,rp} - \frac{1}{2} \sum_{p} h_{rp} \left(\frac{\partial \underline{\underline{S}}}{\partial x_i}\right)_{0\,sp}$$

Zárójelben:

$$0 = \left(\underline{\underline{S}}^{1/2}\, \underline{\underline{S}}^{-1/2}\right)' = \left(\underline{\underline{S}}^{1/2}\right)'\left(\underline{\underline{S}}^{-1/2}\right) + \left(\underline{\underline{S}}^{1/2}\right)\left(\underline{\underline{S}}^{-1/2}\right)'$$

$$\Rightarrow \left(\underline{\underline{S}}^{-1/2}\right)' = -\underline{\underline{S}}^{-1/2}\left(\underline{\underline{S}}^{1/2}\right)'\underline{\underline{S}}^{-1/2}$$

$$\frac{\partial \tilde{g}_{pqrs}}{\partial x_i} = \frac{\partial g_{pqrs}}{\partial x_i}\Big|_0 - \frac{1}{2} \sum_{t} g_{tqrs} \left(\frac{\partial \underline{\underline{S}}}{\partial x_i}\right)_{pt} - \frac{1}{2} \sum_{t} g_{ptrs} \left(\frac{\partial \underline{\underline{S}}}{\partial x_i}\right)_{qt} - \dots$$

(✧) ~ némi számolgatás után azonos a (Δ)-el!

– Deriváltak a CI módszernél

~ nem „teljesen" variációs!

$$|\Phi_{CI}\rangle = \sum_K c_K |K\rangle$$

$$E_{CI}(\underline{x}, \underline{c}, \underline{\kappa}) = \frac{\langle \Phi_{CI} | \hat{H} | \Phi_{CI} \rangle}{\langle \Phi_{CI} | \Phi_{CI} \rangle}$$

$$\frac{\partial E_{CI}}{\partial c_K} = 0 \,, \qquad \frac{\partial E_{HF}}{\partial \kappa_{ai}} = 0$$ (feltéve, h. HF pályákat használunk...)

$$\frac{dE_{CI}}{d\underline{x}}\Big|_0 = \frac{\partial E_{CI}}{\partial \underline{x}}\Big|_0 + \underbrace{\sum_K \frac{\partial E_{CI}}{\partial c_K}\Big|_0 \frac{\partial c_K}{\partial \underline{x}}}_{0} + \underbrace{\sum_{ai} \frac{\partial E_{CI}}{\partial \kappa_{ai}}\Big|_0 \frac{\partial \kappa_{ai}}{\partial \underline{x}}}_{\neq 0}$$

$$\frac{\partial E_{HF}}{\partial \kappa_{ai}}\Big|_0 = 0 \Rightarrow \sum_{bj} \frac{\partial^2 E_{HF}}{\partial \kappa_{bj}\, \partial \kappa_{ai}}\Big|_0 \frac{\partial \kappa_{bj}}{\partial \underline{x}} = -\frac{\partial^2 E_{HF}}{\partial \kappa_{ai}\, \partial \underline{x}}$$

Meghatározható!

– kiegészítés a 48. oldalhoz

48/b

$$\langle \Phi_{HF} | \frac{\partial \hat{H}}{\partial x_i} | \Phi_{HF} \rangle = \sum_{rs} \langle \Phi_{HF} | \frac{\partial h_{rs}}{\partial x_i}\Big|_0 \eta_r^+ \eta_s^- | \Phi_{HF} \rangle$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{prs} h_{ps} \left( \frac{\partial \underline{\underline{S}}}{\partial x_i} \right)_{0\, rs} \langle \Phi_{HF} | \eta_r^+ \eta_s^- | \Phi_{HF} \rangle - \frac{1}{2} \sum_{prs} h_{rp} \left( \frac{\partial \underline{\underline{S}}}{\partial x_i} \right)_{0\, sp} \underbrace{\langle \Phi_{HF} | \eta_r^+ \eta_s^- | \Phi_{HF} \rangle}_{\xrightarrow{HF} \delta_{rs} |_{r \in occ}}$$

$$+ \frac{1}{4} \sum_{pqrst} \underset{\langle pr \| qs \rangle\, p^+ r^+ s q \atop \langle 12 \| 12 \rangle}{g^{(11|22)}_{tqrs}} \left( \frac{\partial \underline{\underline{S}}}{\partial x_i} \right)_{0\, pt} \underbrace{\langle \Phi_{HF} | \eta_p^+ \eta_r^+ \eta_q^- \eta_s^- | \Phi_{HF} \rangle}_{\xrightarrow{HF} \delta_{ps} \delta_{rq} - \delta_{pq} \delta_{rs} |_{s \in occ,\ q \in occ}}$$

$$+ \frac{1}{4} \sum_{pqrst} g_{ptrs} \left( \frac{\partial \underline{\underline{S}}}{\partial x_i} \right)_{0\, qt} \langle \Phi_{HF} | \eta_p^+ \eta_r^+ \eta_q^- \eta_s^- | \Phi_{HF} \rangle$$

$$+ \frac{1}{4} \sum_{pqrst} g_{pqts} \left( \frac{\partial \underline{\underline{S}}}{\partial x_i} \right)_{0\, rt} \langle \Phi_{HF} | \ldots \eta_s^- | \Phi_{HF} \rangle - \frac{1}{4} \sum_{pqrst} g_{pqrt} \ldots$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \frac{\partial g_{pqrs}}{\partial x_i} \langle \Phi_{HF} | \eta_p^+ \eta_r^+ \eta_q^- \eta_s^- | \Phi_{HF} \rangle + \hat{\underline{F}}_i$$

$$\overset{HF}{=} \sum_{rs} \frac{\partial h_{rs}}{\partial x_i}\Big|_0 \overset{\to \delta_{rs} | r \in occ}{D_{rs}} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \frac{\partial g_{pqrs}}{\partial x_i} d_{pqrs}$$

$$- \sum_{jp} h_{jp} \left( \frac{\partial \underline{\underline{S}}}{\partial x_i} \right)_{0\, jp} - \frac{1}{4} \sum_{jkt} \Big( g_{tjjk} \frac{\partial S}{\partial x_i}\Big|_{0kt} - g_{tkjj} \left( \frac{\partial S}{\partial x_i} \right)_{0kt}$$

$$g_{jtkj} \left( \frac{\partial \underline{\underline{S}}}{\partial x_i} \right)_{0kt} - g_{ktjj} \left( \frac{\partial \underline{\underline{S}}}{\partial x_i} \right)_{0kt} + g_{jktj} \left( \frac{\partial \underline{\underline{S}}}{\partial x_i} \right)_{0kt} - g_{jjtk} \left( \frac{\partial \underline{\underline{S}}}{\partial x_i} \right)_{0kt}$$

$$+ g_{kjjt} \left( \frac{\partial \underline{\underline{S}}}{\partial x_i} \right)_{0kt} - g_{jjkt} \left( \frac{\partial \underline{\underline{S}}}{\partial x_i} \right)_{0kt} = \sum_{rs} \frac{\partial h_{rs}}{\partial x_i}\Big|_0 D_{rs} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \frac{\partial g_{pqrs}}{\partial x_i} d_{pqrs}$$

$$\sum_{kt} \Big[ \underbrace{\Big( h_{kt} + \sum_j \langle jk \| jt \rangle \Big)}_{\varepsilon_{kt}\ (t \in occ.,\ mert\ \varepsilon_{kt} = 0\ egyébként)} \left( \frac{\partial \underline{\underline{S}}}{\partial x_i} \right)_{0kt} \Big]$$

~ a $\frac{\partial^2 E_{HF}}{\partial x_{ai}\partial x_{bj}}$ elektronikus Hess-mátrix

invertálása után megvan a gradiens

~ drága ; iteratív eljárás ($\forall$ szab. fokra)

$\Longrightarrow$ kerülő útra van szükség.

olyan Lagrange-fv.-t definiálunk,

aminek a variációja a CI energiát adja:

$$L_{CI}(\underline{X}, \underline{c}, \underline{x}, \underline{\bar{x}}) = E_{CI}(\underline{X}, \underline{c}, \underline{x}) + \sum_{ai} \bar{x}_{ai}\left(\frac{\partial E_{HF}}{\partial x_{ai}} - 0\right)$$

$$\frac{\partial L_{CI}}{\partial c_k} = \frac{\partial E_{CI}}{\partial c_k} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial L_{CI}}{\partial \bar{x}_{ai}} = \frac{\partial E_{HF}}{\partial x_{ai}} = 0$$

$\Downarrow$ $\forall$ HF egyenletek teljesülése mint + mellékfeltétel

$$\frac{\partial L_{CI}}{\partial x_{ai}} = \frac{\partial E_{CI}}{\partial x_{ai}} + \sum_{bj} \bar{x}_{bj} \frac{\partial^2 E_{HF}}{\partial x_{ai}\partial x_{bj}} = 0$$

$$\sum_{bj} \frac{\partial^2 E_{HF}}{\partial x_{ai}\partial x_{bj}} \bar{x}_{bj} = -\frac{\partial E_{CI}}{\partial x_{ai}}$$

↳ csak 1× kell megoldani a szab. fokok számától függetlenül!

Mivel a CI a Lagrange-fv.-el már teljesen variációs, a H-F tétel alkalmazható:

$$\frac{dE_{CI}}{dX_i} = \frac{dL_{CI}}{dX_i} = \frac{\partial L_{CI}}{\partial X_i} = \frac{\partial E_{CI}}{\partial X_i} + \sum_{aj} \bar{x}_{aj} \frac{\partial^2 E_{HF}}{\partial X_i \partial x_{aj}}$$

$\Downarrow$

$$\frac{dE_{CI}}{dX_i} = \langle \Phi_{CI} | \frac{\partial H}{\partial X_i} | \Phi_{CI} \rangle + \sum_{aj} \bar{x}_{aj} \langle \Phi_{HF} | \underbrace{[\hat{E}^-_{aj}, \frac{\partial \hat{H}}{\partial X_i}]}_{\text{2e}^- \text{ operátor}} | \Phi_{HF} \rangle$$

$\Longleftrightarrow$ $\Phi$-hez hasonló formulák

– Deriváltak a CC módszernél

- sem a $\underline{\kappa}$ pályaforgatás, sem a $t_\mu$ amplitúdók tekintetében nem variációs

$$t_\mu = \begin{cases} t_i^a \\ t_{ij}^{ab} \\ t_{ijk}^{abc} \\ \vdots \end{cases} \qquad \langle\mu| = \begin{cases} \langle\Phi_i^a| \\ \langle\Phi_{ij}^{ab}| \\ \langle\Phi_{ijk}^{abc}| \\ \vdots \end{cases} \qquad \hat{\tau}_\mu = \begin{cases} a^+ i^- \\ a^+ b^+ j^- i^- \\ a^+ b^+ c^+ k^- j^- i^- \\ \vdots \end{cases}$$

$$E_{CC} = \langle\Phi| e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} |\Phi\rangle \qquad \boxed{\hat{T} = \sum_\mu t_\mu \hat{\tau}_\mu}$$

$$0 = \underbrace{\langle\mu| e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} |\Phi\rangle}, \quad \forall \langle\mu|\text{-re} \ldots$$

$$\Omega_\mu(\underline{x}, \underline{\kappa}, \underline{t}) = 0$$

- első lépésben tekintsünk el a pályaforgatás járulékaitól:

$$L_{CC,\,unrelaxed}(\underline{x}, \underline{t}, \underline{\lambda}) = E_{CC}(\underline{x}, \underline{t}_\mu) + \sum_\mu \lambda_\mu \Omega_\mu(\underline{x}, \underline{t}_\mu)$$

$$\frac{d L_{CC,\,unrel.}}{d x_i} \overset{\text{H-F-tétel}}{=} \frac{\partial L_{CC,\,unrel.}}{\partial x_i} = \frac{\partial E_{CC}}{\partial x_i} + \sum_\mu \lambda_\mu \frac{\partial \Omega_\mu}{\partial x_i}$$

- A $\lambda$ multiplikátorok meghatározása

$$\frac{\partial L_{CC,\,unrel.}}{\partial t_\nu} = \frac{\partial E_{CC}}{\partial t_\nu} + \sum_\mu \lambda_\mu \frac{\partial \Omega_\mu}{\partial t_\nu}$$

$\Omega_{\mu\nu}$: CC Jacobi-mátrix (lásd: EOM-CC)

$$\frac{\partial e^{\hat{T}}}{\partial t_\mu} = \frac{\partial}{\partial t_\mu}\left(1 + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}\hat{T} + \frac{1}{3!}\hat{T}\hat{T}\hat{T} + \ldots\right) =$$

$$\underbrace{\partial_{t_\mu}\hat{T}}_{\hat{\tau}_\mu} + \frac{1}{2}\underbrace{\left[(\partial_{t_\mu}\hat{T})\hat{T} + \hat{T}(\partial_{t_\mu}\hat{T})\right]}_{\hat{\tau}_\mu\hat{T} + \hat{T}\hat{\tau}_\mu = \hat{\tau}_\mu\hat{T}\cdot 2} + \frac{1}{3!}\underbrace{\left[(\partial_{t_\mu}\hat{T})\hat{T}\hat{T} + \hat{T}(\partial_{t_\mu}\hat{T})\hat{T} + \hat{T}\hat{T}(\partial_{t_\mu}\hat{T})\right]}_{3\hat{\tau}_\mu\hat{T}^2} + \frac{1}{4!}\ldots$$

$$= \hat{\tau}_\mu e^{\hat{T}} = e^{\hat{T}} \hat{\tau}_\mu$$

$$\Omega_{\mu 0} = \langle \mu | e^{-\hat{T}} \hat{H} \hat{\tau}_0 e^{\hat{T}} | \Phi \rangle + \langle \mu | e^{-\hat{T}} (-\tau_0) \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi \rangle =$$

$$= \langle \mu | e^{-\hat{T}} [\hat{H}, \hat{\tau}_0] e^{\hat{T}} | \Phi \rangle$$

$$\frac{\partial E_{cc}}{\partial t_0} = \langle \Phi | \hat{H} \hat{\tau}_\mu e^{\hat{T}} | \Phi \rangle$$

$$\frac{\partial L_{cc,\,unrel}}{\partial t_0} = 0 \Rightarrow \langle \Phi | \hat{H} \hat{\tau}_0 e^{\hat{T}} | \Phi \rangle + \sum_\mu \lambda_\mu \langle \mu | e^{-\hat{T}} [\hat{H}, \hat{\tau}_0] e^{\hat{T}} | \Phi \rangle$$

$*$

$= 0$

$\hookrightarrow$ lineáris egyenlet a $\lambda_\mu$ paraméterekre!

- A variációs CC energia és a deriváltak

  $$E_{cc} = \langle \Phi | \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi \rangle = \langle \Phi | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi \rangle$$

  – ha a CC egyenletek teljesülnek, akkor $\Omega_\mu = 0$ $\forall \mu$-re.

  $$\Rightarrow L_{cc,\,unrel.} = E_{cc} = \langle \Phi | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi \rangle + \sum_\mu \lambda_\mu \langle \mu | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi \rangle =$$

  $$1 + \hat{\Lambda} = 1 + \sum_\mu \lambda_\mu \hat{\tau}_\mu^+ \quad , \quad \langle \mu | = \langle \Phi | \hat{\tau}_\mu^+$$

  $$E = \langle \Phi | (1 + \hat{\Lambda}) e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi \rangle$$ ~ variációs CC energia ...

  $$\frac{d L_{cc,\,unrel.}}{d x_i} = \langle \Phi | (1 + \hat{\Lambda}) e^{-\hat{T}} \frac{\partial H}{\partial x_i} e^{\hat{T}} | \Phi \rangle$$ ~ és a deriváltak.

- variációs v. relaxált sűrűség-mátrixok

  $$\gamma_{qp} = \langle \Phi | (1 + \hat{\Lambda}) e^{-\hat{T}} \{\hat{p}^+ \hat{q}^-\} e^{\hat{T}} | \Phi \rangle = \langle \Phi | (1 + \hat{\Lambda}) (\{\hat{p}^+ \hat{q}^-\} e^{\hat{T}})_c | \Phi \rangle_c$$

  $$\Gamma_{rspq} = \langle \Phi | (1 + \hat{\Lambda}) (\{ p^+ q^+ s^- r^- \} e^{\hat{T}})_c | \Phi \rangle_c$$

  $$\Delta E_{corr.} = \sum_{pq} f_{pq} \gamma_{qp} + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq \| rs \rangle \Gamma_{rspq}$$

∘ λ diagrammok (52)

CCSD

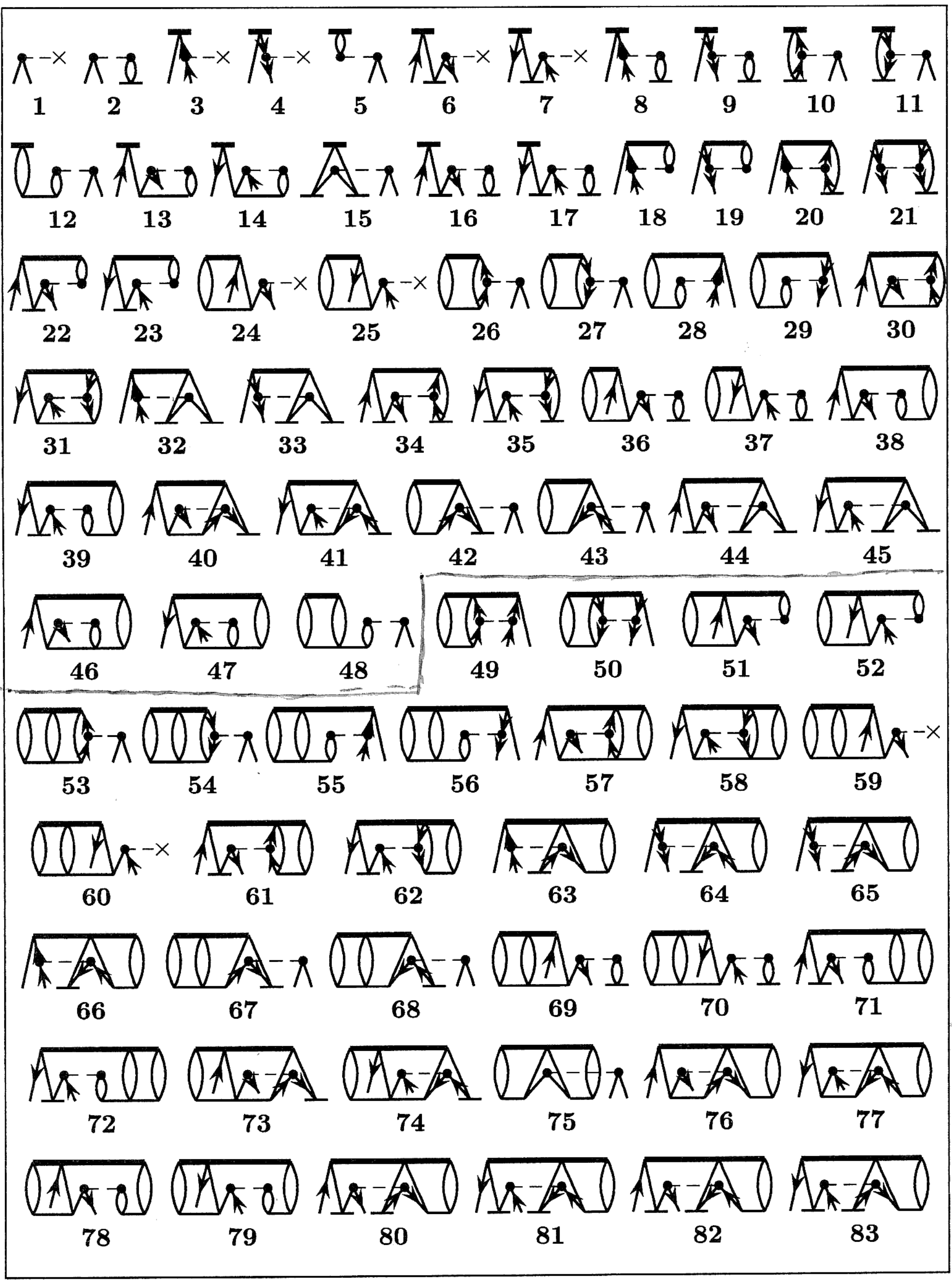


Fig. 11.4. Diagrams for the $\Lambda_1$ equations for CCSDT.

$\lambda_a^i\{i^+a^-\}$

$\lambda_{ab}^{ij}\{i^+j^+b^-a^-\}$

i a j b

∘ A $\hat{\lambda}$ legegyszerűbb op.

$\hat{\Lambda}|\Phi_i^a\rangle = \lambda_a^i|\Phi\rangle$

$\hat{\Lambda}|\Phi_{ij}^{ab}\rangle = \lambda_a^i|\Phi_j^b\rangle + \lambda_b^j|\Phi_i^a\rangle - \lambda_a^j|\Phi_i^b\rangle - \lambda_b^i|\Phi_j^a\rangle + \lambda_{ab}^{ij}|\Phi\rangle$

stb.

$\sum_S |S\rangle\langle S| = \hat{I}$ és

$\hat{\tau}_\nu e^{\hat{T}} = e^{\hat{T}}\hat{\tau}_\nu$

$\Downarrow$

0, ha $S \neq \Phi$

$E_{cc}$, ha $S = \Phi$

∘ λ - egyenletek „connected" alakja

$$51/* \Rightarrow \langle\Phi|\hat{H}\hat{\tau}_\nu e^{\hat{T}}|\Phi\rangle + \sum_\mu \lambda_\mu \langle\mu|e^{-\hat{T}}\hat{H}\hat{\tau}_\nu e^{\hat{T}}|\Phi\rangle - \sum_\mu\sum_S \lambda_\mu \underbrace{\langle\mu|\hat{\tau}_\nu|S\rangle}_{\delta_{\nu\mu}}\langle S|e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}|\Phi\rangle = 0$$

$$\langle\Phi|\hat{H}e^{\hat{T}}|\nu\rangle_C + \langle\Phi|\hat{\Lambda}(\hat{H}e^{\hat{T}})_c\hat{\tau}_\nu|\Phi\rangle - \langle\Phi|(\hat{H}e^{\hat{T}})_c\hat{\Lambda}\hat{\tau}_\nu|\Phi\rangle + \langle\Phi|(\hat{H}e^{\hat{T}})_c\hat{\Lambda}\hat{\tau}_\nu|\Phi\rangle - E_{cc}\lambda_\nu = 0$$

$$\langle\Phi|\hat{H}e^{\hat{T}}|\nu\rangle_C + \langle\Phi|(\hat{\Lambda}(\hat{H}e^{\hat{T}})_c)_c|\nu\rangle + \sum_S \langle\Phi|(\hat{H}e^{\hat{T}})_c|S\rangle\langle S|\hat{\Lambda}|\nu\rangle - E_{cc}\lambda_\nu = 0$$

ha $S = \Phi$, $\Rightarrow E_{cc}\lambda_\nu$

$$\Rightarrow \langle\Phi|\hat{H}e^{\hat{T}}|\nu\rangle_C + \langle\Phi|(\hat{\Lambda}(\hat{H}e^{\hat{T}})_c)_c|\nu\rangle + \sum_{S\neq\Phi} \langle\Phi|(\hat{H}e^{\hat{T}})_c|S\rangle\langle S|\hat{\Lambda}|\nu\rangle = 0$$

$$\left[\langle\Phi|\hat{H}_N e^{\hat{T}}|\Phi_{ij\ldots}^{ab\ldots}\rangle_C + \langle\Phi|(\hat{\Lambda}(\hat{H}_N e^{\hat{T}})_c)_c|\Phi_{ij\ldots}^{ab\ldots}\rangle + \sum_{\substack{k\ell\ldots\\ cd\ldots}} \langle\Phi|\hat{H}_N e^{\hat{T}}|\Phi_{k\ell\ldots}^{cd\ldots}\rangle\langle\Phi_{k\ell\ldots}^{cd\ldots}|\hat{\Lambda}|\Phi_{ij\ldots}^{ab\ldots}\rangle = 0\right]$$

∘ $\lambda_1$ egyenletek

$$\langle\Phi|\hat H_N e^{\hat T}|\Phi_i^a\rangle_c + \langle\Phi|(\hat\Lambda(\hat H e^{\hat T})_c)_c|\Phi_i^a\rangle = 0$$

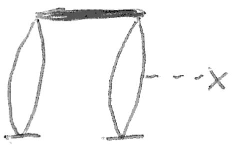
– a harmadik tag nem ad járulékot!

– az első tag járulékai:

– a $\langle\Phi|(\hat\Lambda\hat H)_c|\Phi_i^a\rangle$ járulékai:

– a többi tag 11.4-es ábrán a 6-48-ig a CCSD esetre:

∘ ∀ $\hat T$-nek közvetlenül kell kapcsolódnia a $\hat H$-hoz.

pl. a  tag nem jelenik meg.

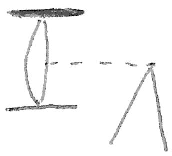
∘ A CC egyenletek teljesülése esetén a $\langle 0|\hat H_N e^{\hat T}|\Phi\rangle_c$ taghoz járulékot adó diagramok összege 0.

pl. 

járulékot a $\langle 0|\hat H_N e^{\hat T}|\Phi\rangle_c$-hez

Ezeket a tagokat elhagyhatjuk.

⇒ Csak azok a tagok maradnak meg, ahol a $\hat H$-hoz kapcsolódik nyitott vonal:

pl.: 

54

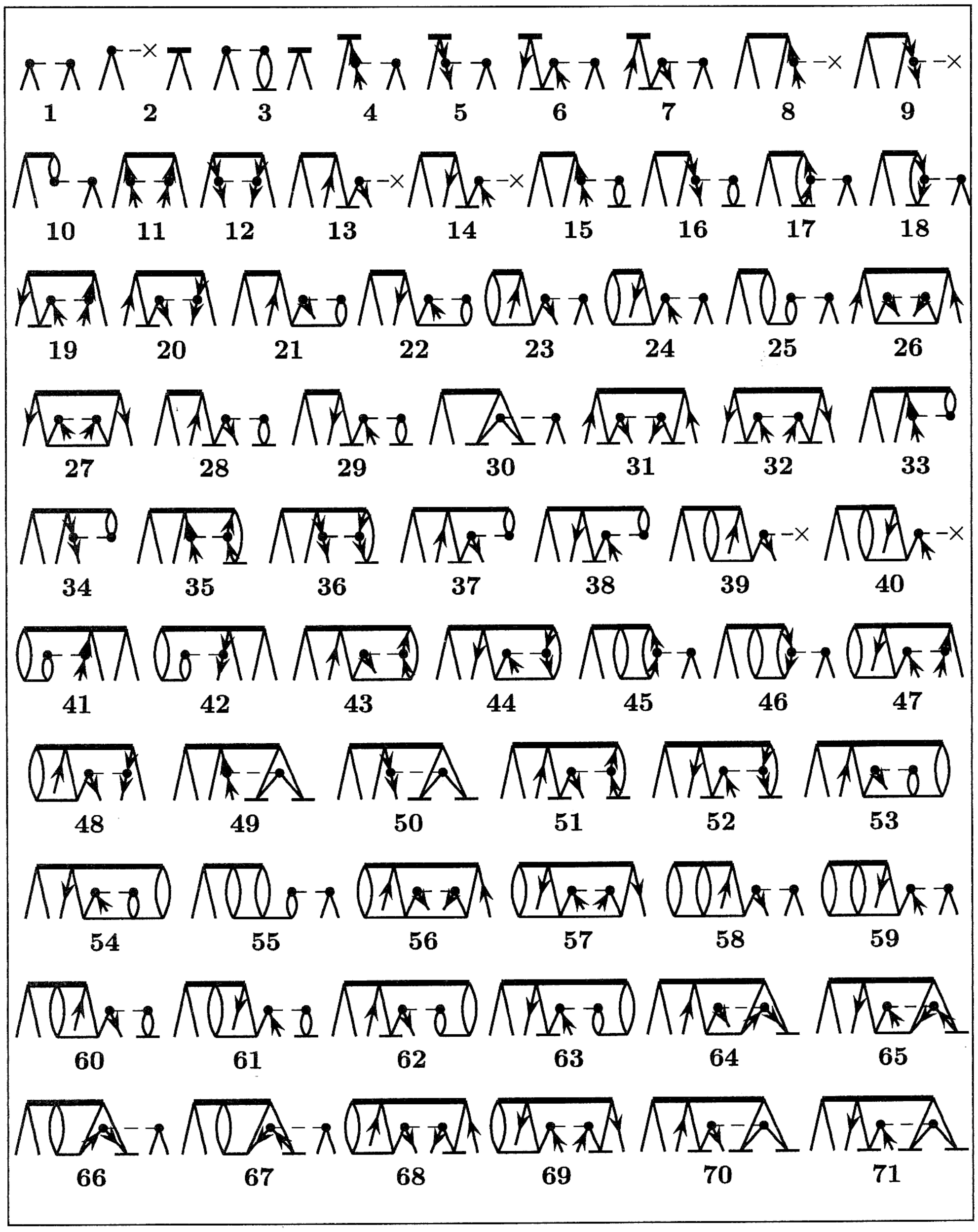



Fig. 11.5. Diagrams for the $\Lambda_2$ equations for CCSDT.

- A $\lambda_2$ egyenletek

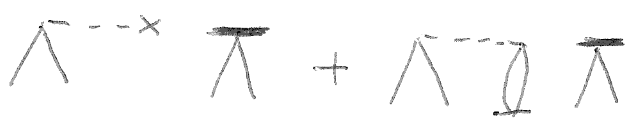
$$\langle\Phi|\hat H_N e^{\hat T}|\Phi_{ij}^{ab}\rangle_C + \langle\Phi|\hat\Lambda \hat H_N e^{\hat T}|\Phi_{ij}^{ab}\rangle_C + \sum_{\substack{c=a,b\\ k=i,j}} \langle\Phi|\hat H_N e^{\hat T}|\Phi_k^c\rangle_C\langle\Phi_k^c|\hat\Lambda|\Phi_{ij}^{ab}\rangle = 0$$

○ az első tag járuléka:  $(\langle\Phi|\hat H_N|\Phi_{ij}^{ab}\rangle)$

○ a harmadik („disconnected") tag járuléka:

$$\sum_{\substack{c=a,b\\ k=i,j}} \langle\Phi|\hat H_N e^{\hat T}|\Phi_k^c\rangle_C\langle\Phi_k^c|\hat\Lambda|\Phi_{ij}^{ab}\rangle = \hat P(ij|ab)\langle\Phi|\hat H_N e^{\hat T}|\Phi_i^a\rangle_C\langle\Phi|\Lambda|\Phi_j^b\rangle$$

↳ permutáló op. $i\leftrightarrow j$ ; $a\leftrightarrow b$

↳ 

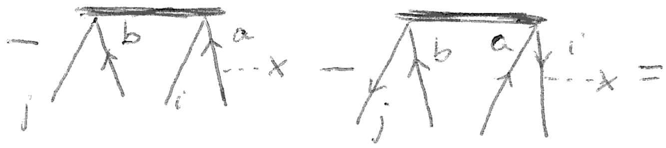
- $\lambda$ egyenletek megoldása
  - Az amplitúdó egyenletekkel ellentétben ez lineáris feladat, de a paraméterek nagy száma miatt iteratív eljárást kell használni.
  - A megoldás menete az amp. egyenletek megoldására hasonlít:

$\lambda_1$ eset:

= a többi diag. összege a 11.4-es ábrán

$$= -\lambda_a^i (\varepsilon_a - \varepsilon_i)$$

$\lambda_2$ eset:



= a többi diag. összege a 11.5-ös ábrán

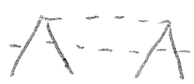
$$= -\lambda_{ab}^{ij} (\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j)$$

1. lépés: jobb oldalon $\forall\ \lambda = 0$

$\lambda_a^i (\varepsilon_i - \varepsilon_a) =$ 

$\lambda_a^{i(1)} =$  $\cong (\hat{T}_1^+)_a^i$

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

$\lambda_{ab}^{ij(1)} =$  $= \left(\hat{T}_2^{+(1)}\right)_{ab}^{ij} \cong \left(\hat{T}_2^+\right)_{ab}^{ij}$

$\Rightarrow$ a $\hat{\Lambda}$-t közelíthetjük $\hat{T}^+$-al!

2. lépés: a $\lambda^{(1)}$-et a jobb oldalra beírjuk

$\Rightarrow \lambda^{(2)}$

• A pálya-relaxáció figyelembe vétele

A pályaforgatást beletesszük a Lagrange-fv.-be!

$$L_{cc}(\underline{x},\underline{t},\underline{\lambda},\underline{\bar{\varkappa}}) = \langle\Phi| e^{-\hat T} e^{\hat\varkappa} \hat H e^{-\hat\varkappa} e^{\hat T}|\Phi\rangle$$

$$+ \sum_{\mu} \lambda_\mu \langle\mu| e^{-\hat T}e^{\hat\varkappa}\hat H e^{-\hat\varkappa}e^{\hat T}|\Phi\rangle + \underbrace{\sum_{p\ge q}\bar\varkappa_{pq}(F_{pq}-\delta_{pq}\varepsilon_p)}_{\text{„canonical condition"}},$$

ahol $F_{pq}$ a Fock-mátrix:

$$F_{pq} = \langle\Phi|\{p^+,[q^-, e^{\hat\varkappa}\hat H e^{-\hat\varkappa}]\}|\Phi\rangle$$

{ } ~ anti-kommutátor,

$$\hat\varkappa = \sum_{ai}\varkappa_i^a \underbrace{(a^+i^- - i^+a^-)}_{\hat e_i^a}$$

$$\frac{\partial L_{cc}}{\partial \varkappa_{rs}} = 0 = \langle\Phi|\hat\Lambda[\hat H, \hat e_i^a]|\Psi_{cc}\rangle$$

$r>s$

$$- \sum_{p\ge q}\langle\Phi|\{p^+,[q^-,[\hat e_i^a,\hat H]]\}|\Phi\rangle\,\bar\varkappa_{pq}$$

↳ „Z-vektor" egyenletek a $\bar\varkappa_{pq}$ multiplikátorok meghatározására

- A fenti mátrixelemek számítása az 56/a és 56/b oldalon található!

• A CC gradiens alakja a pályarotáció figyelembevételével (RHF)

$$\frac{dE_{cc}}{dx_i} = \sum_{pq}\frac{\partial \tilde h_{pq}}{\partial x_i}\gamma_{qp}^{eff} + \frac12\sum_{pqrs}\frac{\partial \tilde g_{pqrs}}{\partial x_i}\Gamma_{srpq}^{eff} + I_i \quad \text{(lásd 48/(✦))},$$

ahol $\gamma^{eff}_{qp} = \gamma_{qp} + \underbrace{\bar\varkappa'_{pq}}$, $\Gamma^{eff}_{srpq} = \Gamma_{srpq} + \underbrace{2\bar\varkappa'_{pq}D^{HF}_{rs} - \bar\varkappa'_{pr}D^{HF}_{qs}}$

és $\bar\varkappa'_{pq} = \frac12(1+\delta_{pq})\bar\varkappa_{pq}$

a pályaforg. járulékok...

Kiegészítés I.



$$\langle\Lambda|\left[\sum f_{pq}\{p^+q^-\},\ a^+i^- - i^+a^-\right]|CC\rangle = \boxed{*}$$

$$(\langle\Lambda| = \langle\Phi|1+\hat{\Lambda})$$

$$\{p^+q^-\}\{a^+i^-\} = \{p^+q^-a^+i^-\} + \{p^+i^-\}\delta_{qa} + \{q^-a^+\}\delta_{pi} + \delta_{pi}\delta_{qa}$$

$$\{a^+i^-\}\{p^+q^-\} = \{a^+p^+q^-i^-\}$$

$$\{p^+q^-\}\{i^+a^-\} = \{p^+i^+a^-q^-\}$$

$$\{i^+a^-\}\{p^+q^-\} = \{i^+p^+q^-a^-\} + \{i^+q^-\}\delta_{ap} + \{a^-p^+\}\delta_{iq} + \delta_{ap}\delta_{iq}$$

$$\boxed{*} = \sum_p f_{pa}\gamma_{ip} - \sum_q f_{iq}\gamma_{qa} + \sum_{pq} f_{pq}\delta_{pi}\delta_{qa}$$

$$+ \sum_q f_{aq}\gamma_{iq} - \sum_p f_{pi}\gamma_{pa} + \sum_{pq} f_{pq}\delta_{ap}\delta_{iq}$$

---

$$\langle\Lambda|\left[\sum_{pqrs}\frac{1}{4}\langle pq||sr\rangle\{p^+q^+r^-s^-\},\ a^+i^- - i^+a^-\right]|CC\rangle = \boxed{\times}$$

$$\frac{1}{4}\sum_{pqrs}\langle pq||sr\rangle\{p^+q^+r^-s^-\}\{a^+i^-\} = \frac{1}{4}\sum_{pqrs}\langle pq||sr\rangle\{p^+q^+a^+i^-r^-s^-\} +$$

$$\frac{1}{2}\sum_{pqr}\langle pq||ar\rangle\{p^+q^+r^-i^-\} - \frac{1}{2}\sum_{qrs}\langle iq||sr\rangle\{a^+q^+r^-s^-\}$$

$$+ \sum_{qr}\langle iq||ar\rangle\{q^+r^-\}$$

$$\frac{1}{4}\sum_{pqrs}\langle pq||sr\rangle\{i^+a^-\}\{p^+q^+r^-s^-\} = \frac{1}{4}\sum_{pqrs}\langle pq||sr\rangle\{p^+q^+i^+a^-r^-s^-\} +$$

$$\frac{1}{2}\sum_{qrs}\langle aq||sr\rangle\{i^+q^+r^-s^-\} - \frac{1}{2}\sum_{pqr}\langle pq||ir\rangle\{p^+q^+r^-a^-\}$$

$$+ \sum\langle aq||ir\rangle\{q^+r^-\}$$

$$\boxed{\times} = \frac{1}{2}\sum_{pqr}\langle pq||ar\rangle\Gamma_{irpq} - \frac{1}{2}\sum_{pqrs}\langle iq||sr\rangle\Gamma_{sraq} + \sum_{qr}\langle iq||ar\rangle\gamma_{rq}$$

$$\frac{1}{2}\sum_{qrs}\langle aq||sr\rangle\Gamma_{sriq} - \frac{1}{2}\sum_{pqr}\langle pq||ir\rangle\Gamma_{arpq} + \sum_{qr}\langle aq||ir\rangle\gamma_{rq}$$

$$\langle \Phi_{HF} | \{ p^+, [q^-, [a^+i^- - i^+a^-, \hat{H}]]\} | \Phi_{HF} \rangle =$$

$$\langle \Phi_{HF} | \{ p^+, [q^-, [a^+i^- - i^+a^-, \hat{H}_N]]\} | \Phi_{HF} \rangle =$$

$$\langle \Phi_{HF} | p^+q^-a^+i^-\hat{H}_N - p^+q^-\hat{H}_N a^+i^- - p^+a^+i^-\hat{H}_N q^- + p^+\hat{H}_N a^+i^-q^-$$
$$+ q^-a^+i^-\hat{H}_N p^+ - q^-\hat{H}_N a^+i^-p^+ - a^+i^-\hat{H}_N q^-p^+ + \hat{H}_N a^+i^-q^-p^+$$
$$- p^+q^-i^+a^-\hat{H}_N + p^+q^-\hat{H}_N i^+a^- + p^+i^+a^-\hat{H}_N q^- - p^+\hat{H}_N i^+a^-q^-$$
$$- q^-i^+a^-\hat{H}_N p^+ + q^-\hat{H}_N i^+a^-p^+ + i^+a^-\hat{H}_N q^-p^+ - \hat{H}_N i^+a^-q^-p^+ | \Phi_{HF} \rangle$$

$p \neq q$ (Brillouin-t)
$p \in occ$
$q \in virt$

$$= \langle \Phi_{HF} | \underset{1.}{-p^+a^+\overset{0}{\uparrow}q^-i^-\hat{H}_N} + \underset{1.}{\delta_{aq}\overset{0}{\uparrow}p^+i^-\hat{H}_N} - \underset{2.}{p^+q^-\hat{H}_N a^+i^-} - \underset{3.}{0} + \underset{4.}{p^+\hat{H}_N a^+i^-q^-}$$
$$+ \underset{1.}{0} - \underset{2.}{q^-\hat{H}_N a^+i^-p^+} - 0 - \underset{4.}{\hat{H}_N a^+i^-p^+q^-} + \underset{4.}{\delta_{pq}\hat{H}a^+i^-}\to 0$$

$p\neq q$ (B-t.) $\quad$ $p \neq q$ (B-t.)

$$- p^+q^-i^+a^-\hat{H}_N + p^+q^-\hat{H}_N i^+a^- \to 0 + p^+i^+a^-\hat{H}_N q^- - 0$$
$$- \underset{1.}{q^-i^+a^-\hat{H}_N p} + \underset{2.}{q^-\hat{H}_N i^+\delta_{ap}} \to 0 + i^+a^-\hat{H}_N q^-p^+ + \delta_{ap}\hat{H}_N i^+q^- \to 0 \; | \Phi_{HF} \rangle$$

$p,q \in occ$

$$= - \langle \Phi_p^q | \hat{H}_N | \Phi_i^a \rangle + \langle \Phi_{HF} | p^+\hat{H}_N a^+i^-q^- | \Phi_{HF} \rangle$$

$p,q \in virt$

$$- \langle \Phi_{HF} | q^-\hat{H}_N a^+i^-p^+ | \Phi_{HF} \rangle - \langle \Phi_{HF} | \hat{H}_N | \Phi_{iq}^{ap} \rangle$$

$p,q \in occ$

$$- \langle \Phi_{ip}^{aq} | \hat{H}_N | \Phi \rangle + \cancel{\langle \Phi_p^q | \hat{H}_N | \Phi_i^a \rangle} + \langle \Phi_{HF} | p^+i^+a^-\hat{H}_N q^- | \Phi_{HF} \rangle$$

$p,q \in virt$

$$- \langle \Phi_{HF} | q^-i^+a^-\hat{H}_N p^+ | \Phi_{HF} \rangle - \langle \Phi_i^a | \hat{H}_N | \Phi_q^p \rangle$$

$p \in virt$
$q \in occ$

$$= - \langle \Phi_{HF} | \hat{H}_N | \Phi_{iq}^{ap} \rangle - \langle \Phi_i^a | \hat{H}_N | \Phi_q^p \rangle$$

Ha csak az $\underline{F}$ blokkdiagonális voltát szeretnénk garantálni
$\Rightarrow$ $x_{pq}$ helyett $x_{ai}$ tagokkal dolgozunk.

# Equation-of-motion CC módszer (EOM-CC)

- A cél gerjesztett és ionizált állapotok leírása
- A biortogonális bázis:

$$(\mu| = \langle\mu|e^{-\hat{T}} = \langle\Phi|\hat{\tau}_\mu^+ e^{-\hat{T}} = \langle\Phi|e^{-\hat{T}}\hat{\tau}_\mu^+$$

$$|\nu) = e^{\hat{T}}|\nu\rangle = e^{\hat{T}}\hat{\tau}_\nu|\Phi\rangle = \hat{\tau}_\nu e^{\hat{T}}|\Phi\rangle$$

$\Rightarrow$ nem-ortog. bázisok!

$\Rightarrow$ $(\mu|\nu) = \delta_{\nu\mu}$, azaz a két bázis biortogonális

– kiegészítjük a referenciával:

$$(0| = \langle\Phi|\underbrace{\hat{\tau}_0^+}_{\hat{1}} e^{-\hat{T}} = \langle\Phi|e^{-\hat{T}} = (HF|$$

$$|0) = e^{\hat{T}}\hat{\tau}_0|\Phi\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi\rangle = |CC\rangle$$

- A Hamilton-op. reprezentációja a biortogonális bázison.

$$H_{\mu\nu} = (\mu|\hat{H}|\nu)$$

$$\underline{\underline{H}} = \left(\begin{array}{c|c} H_{00} & H_{0\nu} \\ \hline H_{\mu 0} & H_{\mu\nu} \end{array}\right)$$ , ahol $\mu, \nu \neq 0$

$$H_{00} = \langle\Phi|e^{-\hat{T}}\hat{H}|e^{\hat{T}}|\Phi\rangle = E_{cc}$$

$$H_{0\nu} = \langle\Phi|e^{-\hat{T}}\hat{H}\hat{\tau}_\nu e^{\hat{T}}|\Phi\rangle = \frac{\partial E_{cc}}{\partial t_\nu}$$

$$H_{\mu 0} = \langle\mu|e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}|\Phi\rangle = 0$$

$$\underline{\underline{H}} = \left(\begin{array}{c|c} E_{cc} & \frac{\partial E_{cc}}{\partial t_\nu} \\ \hline \underline{0} & H_{\mu\nu} \end{array}\right)$$

– Egy jobboldali sajátvektor az $\begin{pmatrix} 1 \\ \underline{0} \end{pmatrix}$ az $E_{cc}$ sajátértékkel

– Az $E_{cc}$-hez tartozó baloldali sajátvektor:

vesd össze az 51/* és az 52/$\boxed{\blacktriangle}$ egy-ettel!

$$(1 \; \underline{\lambda}) \left(\begin{array}{c|c} E_{cc} & \frac{\partial E}{\partial t_\nu} \\ \hline 0 & H_{\mu\nu} \end{array}\right) = E_{cc} (1 \; \underline{\lambda}) \Rightarrow \frac{\partial E}{\partial t_\nu} + \sum_{\mu\neq 0} \lambda_\mu H_{\mu\nu} = \lambda_\nu E_{cc}$$

$$\frac{\partial E_{cc}}{\partial t_\nu} + \sum_\mu \lambda_\mu \underbrace{(H_{\mu\nu} - \delta_{\mu\nu} E_{cc})}_{\Omega_{\mu\nu}} = 0$$

$\Rightarrow$ Az analitikus grad. elméletből ismert CC Jacobi mátrix megjelenik a $\underline{\underline{H}}$ mátrixban!

- A gerjesztett állapotok leírását a

$$|\underline{C}_k) = \sum_\mu c_\mu^k |\mu) = \sum_\mu c_\mu^k e^{\hat T}|\mu\rangle = \sum_\mu c_\mu^k \hat\tau_\mu e^{\hat T}|\Phi\rangle$$

$$(\bar{\underline{C}}_k| = \sum_\mu \bar c_\mu^k (\mu| \qquad = \sum_\mu c_\mu^k \hat\tau_\mu |CC\rangle = e^{\hat T}\sum_\mu c_\mu^k |\mu\rangle$$

alakban keressük...

- A gerjesztett áll. energiája:

$$E_k = (\bar{\underline{C}}_k|\hat H|\underline{C}_k), \text{ ahol}$$

$$\bar{\underline{C}}_i^T \underline{C}_j = \delta_{ij}$$

$$\hat\tau_\mu = \begin{cases} a^+ i^- \\ a^+ b^+ j^- i^- \\ a^+ b^+ c^+ k^- j^- i^- \end{cases} = \hat\tau_\mu^{EE}$$

excitation energy

- Az alapáll.-ra: $C_0^0 = 1$ és $C_0^\nu = 0$, ha $\nu \neq 0$ és $\bar C_0^0 = 1$ és $\bar C_0^\nu = \lambda_\nu$, ahol a $\underline{\lambda}$ kielégíti a CC $\lambda$-egyenletet.

$$E_0 = (\bar{\underline{C}}_0|\hat H|\underline{C}_0) = \langle\Phi|(1+\hat\Lambda)\hat H|CC\rangle$$

- A $\underline{c}_k, \bar{\underline{c}}_k$ vektorok meghatározása:

$$\left.\begin{aligned} \underline{\underline{H}}\,\underline{c}_k &= E_k \underline{c}_k \\ \bar{\underline{c}}_k^T \underline{\underline{H}} &= E_k \underline{c}_k^T \end{aligned}\right\} \text{ s.é. egyenlet!}$$

- Mivel $\Omega_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \delta_{\mu\nu} E_{cc}$, a gerjesztési energiák az $\Omega_{\mu\nu}$ sajátértékei.
- A s.é.-ek megtalálásához ált. direkt-CI módszereket kell használni...
- Ionizált áll. számolása:

$$\hat\tau_\mu^{IP} = \begin{cases} i^- \\ b^+ j^- i^- \\ a^+ b^+ j^- k^- i^- \end{cases}, \quad \hat\tau_\mu^{EA} = \begin{cases} a^+ \\ a^+ b^+ i^- \\ a^+ b^+ c^+ i^- j^- \end{cases} \Rightarrow$$

IP-EOM-CC

EA-EOM-CC módszer