Πρόλογος.

Τήν τελευταία φορά μιλήσαμε γιά τήν μέθοδο τῆς ἀλληλεπίδρασης ἀπεικονίσεων (configuration interaction, CI). Ὅπως εἴδαμε τό μέγεθος τοῦ ὑπολογισμοῦ ἐξαρτᾶται ἀπό τόν ἀριθμό τῶν συσχετιζομένων ἠλεκτρονίων καί τό μέγεθος τοῦ βασικοῦ συνόλου. Γιά μεγάλα συστήματα ὁ ἀριθμός τῶν ὁριζουσῶν ἤ CSF's γίνεται ἐκπληκτικά μεγάλος καί καθιστᾶ τήν μέθοδο πρακτικά μή ἐφαρμόσιμη. Ἀναγκαζόμαστε νά κόψουμε τόν χῶρο π.χ. σέ ἐπίπεδο διπλῶν, τριπλῶν διεγέρσεων (CISD, CISDT, κλπ) πρᾶγμα πού εἰσάγει τό πρόβλημα τῆς μή ἐκτατικότητος. (size non-extensivity). Σήμερα θά μιλήσουμε γιά μία ἄλλη μέθοδο ἡ ὁποία ἐπίσης ξεκινάει ἀπό μία ὁρίζουσα ἀναφορᾶς Hartree-Fock ἀλλά δημιουργεῖ καί ἐπιλέγει τίς "διηγερμένες" ὁρίζουσες μέ διαφορετικό τρόπο ὁ ὁποῖος ἐξασφαλίζει τήν ἐκτατικότητα ἀκόμα καί ὅταν κόβουμε κατάλληλα τόν χῶρο. Πρόκειται, γιά τήν μέθοδο Coupled-Cluster (συζευγμένων συστάδων;;;). Ἡ θεωρητική της θεμελίωση εἶναι ἀρκετά πιό περίπλοκη ἀπό τό CI. Πρίν μιλήσουμε γιά τήν μέθοδο CC σᾶς δίνω μια πολύ στοιχειώδη εἰσαγωγή στόν φορμαλισμό τῆς δευτέρας κβαντώσεως (second quantization) πού εἶναι ἀπαραίτητη γιά τήν διατύπωση τῆς θεωρίας CC. Ὅπως θά δοῦμε εἰσάγονται τελεστές δημιουργίας, καταστροφῆς, διεγέρσεων κλπ. Στήν συνέχεια θά δοῦμε τήν ὅλη φιλοσοφία τῆς μεθόδου καί θά διατυπώσουμε τίς ἐξισώσεις μέ τίς ὁποῖες δουλεύει ἐνῶ θά παραληφθεῖ τό τεχνικό κομμάτι τῆς ἐπιλύσεώς τους.

Ὁ Φορμαλισμός τῆς δευτέρας κβαντώσεως (Second Quantization)

Θά ὁρίσουμε τούς τελεστές:

<u>Δημιουργίας</u> a_k^+ ἔτσι ὥστε:

$$a_k^+ |\varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_N\rangle = |\varphi_k \varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_N\rangle$$

ὁ ὁποῖος δρᾶ σέ μία ὁρίζουσα καί δημιουργεῖ ἕνα ἠλεκτρόνιο στό τροχιακό φ_k στήν <u>πρώτη</u> θέση (στήλη).

<u>Καταστροφῆς</u> a_k ὥστε:

$$a_k |\varphi_k \varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_N\rangle = |\varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_N\rangle$$

ὁ ὁποῖος βγάζει ἕνα ἠλεκτρόνιο ἀπό τό τροχιακό φ_k στήν <u>πρώτη</u> θέση.

Ἄν θέλουμε νά δροῦν στήν $n^{οστή}$ θέση θά πρέπει στό ἀποτέλεσμα νά πολλαπλασιάσουμε $(-1)^{n-1}$ διότι ὅπως ξέρουμε κάθε μετάθεση ἀλλάζει τό πρόσημο.

Ἐάν ἡ συνάρτηση φ_k ὑπάρχει

$$a_k^+ |\varphi_k \varphi_1 \cdots \varphi_N\rangle = 0$$

ὁμοίως ἂν δέν ὑπάρχει:

$$a_k |\cancel{\varphi_k} \varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_N\rangle = 0$$

Μποροῦμε νά εἰσάγουμε καί τό ket τοῦ "κενοῦ" $|\ \rangle$

ἔτσι ὥστε: $a_k^+ |\ \rangle = |\varphi_k\rangle$, $a_k^+ |\varphi_k\rangle = 0$

$$a_k |\varphi_k\rangle = |\ \rangle \quad , \quad a_k |\ \rangle = 0$$

Μποροῦμε νά δείξουμε ὅτι ὁ a_k^+ εἶναι Ἑρμιτειανός συζυγής τοῦ a_k. Ἰσχύει ὅτι:

$$\langle\ |\ \rangle = 1 = \langle\ | a_k |\varphi_k\rangle = \langle \varphi_k | a_k^+ |\ \rangle$$

Ἐπίσης $\langle\varphi_k|\varphi_k\rangle = 1 \Longrightarrow \langle\varphi_k|\varphi_k\rangle = \langle\varphi_k| a^+ |\ \rangle$

$$\Delta\eta\lambda.\quad a^+ |\ \rangle = |\varphi_k\rangle$$

Ἐπίσης παρατηροῦμε ὅτι $\langle\varphi_k| a_k^+ = \langle\ |$

Ἐπίσης ἰσχύουν: $\langle\ | a_k = \langle\varphi_k|$

ἐνῶ: $a_k |\ \rangle = 0$ καί $a_k |\varphi_k\rangle = |\ \rangle$

Γιά τούς τελεστές δημιουργίας καί καταστροφής ἰσχύουν οἱ ἑξῆς πολύ σημαντικές σχέσεις:

$$a_p^+ a_q^+ + a_q^+ a_p^+ = 0 \qquad (1)$$

$$a_p a_q + a_q a_p = 0 \qquad (2)$$

$$a_p^+ a_q + a_q a_p^+ = \delta_{pq} \qquad (3)$$

Μπορούμε νά τό ἐλέγξουμε δρώντας στό $|\ \rangle$

π.χ $a_p^+ a_q^+ |\ \rangle = |\varphi_p \varphi_q\rangle = -|\varphi_q \varphi_p\rangle = -a_q^+ a_p^+ |\ \rangle$

$\Rightarrow (a_p^+ a_q^+ + a_q^+ a_p^+) |\ \rangle = 0$

Ἐπίσης $(a_p a_q + a_q a_p) |\ \rangle = 0$

Καί $a_p^+ a_q |\ \rangle + a_q a_p^+ |\ \rangle =$

$= \quad 0 \quad + a_q |\varphi_p\rangle = \delta_{pq}$

ὁ τελευταῖος ὅρος δίνει $|\ \rangle$ μόνο ἄν $q=p$ ἀλλοιῶς 0. Δηλ. δ_{pq}.

Πάντως οἱ σχέσεις αὐτές ἀποδεικνύονται γιά ὁποιαδήποτε $|\varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_N\rangle$

῾Ο τελεστὴς $a_j^+ a_i$ εἶναι ἕνας τελεστὴς διεγέρσεως (ἁπλῆς) διότι:

$$a_j^+ a_i |\varphi_1 \cdots \varphi_i \cdots \varphi_N\rangle = a_j^+ (-1)^{i-1} |\varphi_1 \cdots \varphi_{i-1} \varphi_{i+1} \cdots \varphi_N\rangle$$
$$= (-1)^{i-1} a_j^+ |\varphi_1 \cdots \varphi_{i-1} \varphi_{i+1} \cdots \varphi_N\rangle = (-1)^{i-1} |\varphi_j \varphi_1 \cdots \varphi_{i-1} \varphi_{i+1} \cdots \varphi_N\rangle$$
$$= (-1)^{i-1} (-1)^{i-1} |\varphi_1 \cdots \varphi_{i-1} \varphi_j \varphi_{i+1} \cdots \varphi_N\rangle = |\varphi_1 \cdots \varphi_j \cdots \varphi_N\rangle$$

δηλ. ἀντικαθιστᾶ τὴν συνάρτηση φ_i μὲ τὴν φ_j.
Βεβαίως ἂν φ_i δὲν ὑπάρχει ἢ ἂν ἡ φ_j ὑπάρχει στὴν ὁρίζουσα τὸ ἀποτέλεσμα εἶναι μηδέν.

᾿Επίσης ὁ $a_a^+ a_i a_b^+ a_j$ θεωρώντας ὅτι τὰ φ_a, φ_b δὲν ὑπάρχουν (εἶναι κενά) καὶ τὰ φ_i, φ_j ὑπάρχουν (κατειλημμένα), εἶναι τελεστὴς διπλῆς διεγέρσεως.

Θὰ γράφεται: $a_a^+ a_i a_b^+ a_j = a_a^+ (\delta_{ib} - a_b^+ a_i) a_j =$

(λόγω τῆς (3))

$= a_a^+ \delta_{ib} a_j - a_a^+ a_b^+ a_i a_j = -a_a^+ a_b^+ a_i a_j \quad (\varphi_i \neq \varphi_b \rightarrow \delta_{ib} = 0)$

$= a_a^+ a_b^+ a_j a_i \quad$ (λόγω τῆς (2) $a_i a_j = -a_j a_i$)

$$\text{Δηλ.} \quad a_a^+ a_i a_b^+ a_j = a_a^+ a_b^+ a_j a_i$$

Εἶναι δυνατόν ἡ Χαμιλτωνειανή νά ἐκφρασθεῖ μέ βάση τόν φορμαλισμό τῆς δευτέρας κβαντώσεως.

Ἰσχύει: $\hat{H} = \sum_i \hat{h}(i) + \frac{1}{2}\sum_i \sum_j g(i,j)$

Ἄς δοῦμε τό μονοηλεκτρονιακό τμῆμα:

$\sum_i \hat{h}(i) |\varphi_1(1)\varphi_2(2)\cdots\varphi_i(i)\cdots\rangle =$

$\sum_i \sum_a |\Phi_a\rangle\langle\Phi_a|\hat{h}(i)|\varphi_1\varphi_2\cdots\varphi_i\cdots\rangle$

ὅπου εἰσαγάγαμε τόν τελεστή $\sum_a |\Phi_a\rangle\langle\Phi_a| = \hat{1}$ ὁ ὁποῖος εἶναι ὁ μοναδιαῖος τελεστής στόν χῶρο ὅλων τῶν δυνατῶν ὁριζουσῶν. Ὅμως τό μητροστοιχεῖο $\langle\Phi_a|\hat{h}(i)|\varphi_1\varphi_2\cdots\varphi_i\cdots\rangle$ θά εἶναι μή μηδενικό μονό ἄν ἡ $|\Phi_a\rangle$ διαφέρει κατά μόνο ἕνα τροχιακό (Slater-Condon). Δηλ. $|\Phi_a\rangle = |\varphi_1\varphi_2\cdots\varphi_j\cdots\rangle$. Τότε θά ἔχουμε:

$\sum_i \hat{h}(i) |\varphi_1\varphi_2\cdots\varphi_i\cdots\rangle = \sum_i \sum_j |\varphi_1\varphi_2\cdots\varphi_j\cdots\rangle\langle\varphi_1\cdots\varphi_j\cdots|\hat{h}(i)|$
$|\varphi_1\cdots\varphi_i\cdots\rangle$

$$= \sum_i \sum_j \langle \varphi_j | \hat{h} | \varphi_i \rangle | \varphi_1 \varphi_2 \ldots \varphi_j \ldots \rangle =$$

$$= \sum_i \sum_j \underbrace{\langle \varphi_j | \hat{h} | \varphi_i \rangle}_{h_{ji}} a_j^+ a_i \, | \varphi_1 \varphi_2 \ldots \varphi_i \ldots \rangle$$

$$\Rightarrow \sum_i \hat{h}(i) | \varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_i \cdots \rangle = \sum_i \sum_j h_{ji} a_j^+ a_i | \varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_i \cdots \rangle$$

Ἔτσι: $\sum_i \hat{h}(i) = \sum_i \sum_j h_{ji} a_j^+ a_i$

Παρόμοια ἀποδεικνύεται ὅτι:

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_j g(i,j) = \frac{1}{4} \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l \langle \varphi_i \varphi_j || \varphi_k \varphi_l \rangle a_i^+ a_j^+ a_l a_k$$

ὅπου $\langle \varphi_i \varphi_j || \varphi_k \varphi_l \rangle = \langle \varphi_i \varphi_j | \hat{g} | \varphi_k \varphi_l \rangle - \langle \varphi_i \varphi_j | \hat{g} | \varphi_l \varphi_k \rangle$

Τελικά:

$$\hat{H} = \sum_{i,j} h_{ji} a_j^+ a_i + \frac{1}{4} \sum_{i,j,k,l} \langle \varphi_i \varphi_j || \varphi_k \varphi_l \rangle a_i^+ a_j^+ a_l a_k$$

ὅπου οἱ δεῖκτες i, j, k, l τρέχουν σε ὅλα τροχιακά κενά και κατειλημμένα.

Β. Ἡ μέθοδος Coupled-Cluster

Θά ἐκφράσουμε τήν συνάρτηση Coupled-Cluster ὡς ἑξῆς:

$$|\Psi_{CC}\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle$$

ὅπου $|\Phi_0\rangle$ ἡ ὁρίζουσα ἀναφορᾶς HF.

Ὁ $e^{\hat{T}}$ εἶναι ἕνας τελεστής ἐκθετικός ὅπου:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \frac{\hat{T}^4}{4!} + \dots = \sum_{\ell} \frac{\hat{T}^{\ell}}{\ell!}$$

δηλ. ὅπως τό ἀνάπτυγμα τῆς ἐκθετικῆς συνάρτησης e^x.

Τώρα ὁ τελεστής $\hat{T}$ γράφεται ὡς ἄθροισμα:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n + \dots$$

ὅπου οἱ $\hat{T}_n$ ὀνομάζονται cluster operators καί ὁρίζονται ὡς ἑξῆς:

$$\hat{T}_1 = \sum_i \sum_a t_i^a a_a^+ a_i$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_i \sum_j \sum_a \sum_b t_{ij}^{ab} a_a^+ a_b^+ a_j a_i$$

. . . .

$$\hat{T}_n = \left(\frac{1}{n!}\right)^2 \sum_{ij\dots ab\dots} t_{ij\dots}^{ab\dots} a_a^+ a_b^+ \dots a_j a_i$$

Οἱ ἀθροίσεις γίνονται σὲ ὅλα τὰ κατειλημένα $(i, j, k, \ldots)$ καὶ ὅλα τὰ κενά $(a, b, c, \ldots)$ τροχιακά τοῦ HF.

Οἱ συντελεστές $t_{ij\ldots}^{ab\ldots}$ ὀνομάζονται amplitudes καὶ προσδιορίζονται μέσω τοῦ ὑπολογισμοῦ ὅπως θὰ δοῦμε παρακάτω. Οἱ τελεστές $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \ldots \hat{T}_n$ ὅταν δροῦν στὴν $|\Phi_0\rangle$ δημιουργοῦν ἁπλές, διπλές, ... n-πλές διεγέρσεις.

Παράδειγμα

Ἔστω $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ καὶ ἔχουμε ἕνα σύστημα μὲ 4 ἠλεκτρόνια. Θὰ ἔχουμε:

$$e^{\hat{T}} = 1 + (\hat{T}_1 + \hat{T}_2) + \frac{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)^2}{2!} + \frac{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)^3}{3!} + \cdots =$$

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

$$+ \frac{1}{3!}\left(\hat{T}_1^3 + \hat{T}_2^3 + 3\hat{T}_2^2 \hat{T}_1 + 3\hat{T}_2 \hat{T}_1^2\right)$$

$$+ \frac{1}{4!}\left(\hat{T}_1^4 + \cdots\right)$$

Στὸ παράδειγμα κόβουμε τὸν $\hat{T}$ σὲ $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ δηλ. CCSD κατ' ἀντιστοιχία μὲ τὸν CISD.

Θά πρέπει νά σημειώσουμε ὅτι γινόμενα τῶν $\hat{T}_n$ δίνουν διεγέρσεις τάξεως ὅπως τό ἄθροισμα τῶν δεικτῶν n.

Π.χ $\hat{T}_1\hat{T}_2 \rightarrow$ τριπλές, $\hat{T}_2^2 \rightarrow$ τετραπλές, $\hat{T}_1^2 \rightarrow$ διπλές, κλπ

Ἔτσι τό παραπάνω ἄθροισμα ἐπειδή ἔχουμε 4 ἠλεκτρόνια θά περιλαμβάνει μέχρι τετραπλές. Θά ἔχουμε:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \underbrace{\hat{T}_1}_{\text{απλές}} + \underbrace{\hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2!}}_{\text{διπλές}} + \underbrace{\frac{\hat{T}_1^3}{3!} + \hat{T}_1\hat{T}_2}_{\text{τριπλές}} + \underbrace{\frac{\hat{T}_1^4}{4!} + \frac{\hat{T}_2^2}{2!} + \frac{\hat{T}_2\hat{T}_1^2}{2}}_{\text{τετραπλές}}$$

Ἔχει ἐνδιαφέρον νά συγκρίνουμε τή συνάρτηση CCSD μέ τήν ἀντίστοιχη CISD. Ἡ CISD ὅπως ἔχουμε δεῖ περιέχει ὅλες τίς ἁπλές καί διπλές διεγέρσεις δηλ. περιορίζεται στό κομμάτι $1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2}$ τοῦ $e^{\hat{T}}$. Ἡ συνάρτηση CCSD θά περιέχει καί κάποιες τριπλές καί τετραπλές ἐπιπλέον. Ὅπως θά δοῦμε στή συνέχεια αὐτοί οἱ ἐπιπλέον ὅροι στήν συνάρτηση CC δίδουν τήν ἰδιότητα τῆς size-extensivity πού δέν ἔχει ἡ συνάρτηση CISD.

Γενικῶς ἡ συνάρτηση CI μπορεῖ νά γραφτεῖ:

$$|\psi_{CI}\rangle = (1+\hat{C}_1+\hat{C}_2+\hat{C}_3\cdots)|\Phi_0\rangle = (1+\hat{C})|\Phi_0\rangle$$

ὅπου $\hat{C}_1, \hat{C}_2, \ldots, \hat{C}_n$ τελεστές <u>ὅλων</u> τῶν n-πλῶν διεγέρσεων.

Ἀντίστοιχα ἡ συνάρτηση CC γράφεται:

$$|\psi_{CC}\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle$$

Προκύπτουν οἱ ἰσότητες:

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

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

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

$$\hat{C}_4 = \hat{T}_4 + \frac{\hat{T}_2^2}{2!} + \frac{\hat{T}_2\hat{T}_1^2}{2!} + \frac{\hat{T}_1^4}{4!}$$

κλπ

Θά δοῦμε στή συνέχεια τό θέμα τῆς size-extensivity.

Ἔστω ἕνα σύστημα XY πού ἀποτελεῖται ἀπό δύο τμήματα X καί Y. Π.χ δύο ἄτομα He.

Ἔστω $|\Phi_0\rangle$ ἡ συνάρτηση HF τοῦ XY ἐνῶ σέ ἄπειρη ἀπόσταση X···Y θά γράφεται $|\Phi_0^X\rangle|\Phi_0^Y\rangle$.

Ἐπίσης οἱ τελεστές $\hat{T}=\hat{T}^X+\hat{T}^Y$, $\hat{C}=\hat{C}^X+\hat{C}^Y$

Ἡ συνάρτηση CC θά εἶναι:

$$|\Psi_{cc}\rangle = e^{\hat{T}^X+\hat{T}^Y}|\Phi_0^X\rangle|\Phi_0^Y\rangle = e^{\hat{T}^X}|\Phi_0^X\rangle\, e^{\hat{T}^Y}|\Phi_0^Y\rangle$$

$$= |\Psi_{cc}^X\rangle \cdot |\Psi_{cc}^Y\rangle$$ δηλ. γινόμενο δύο Ψ_{cc} συναρτήσεων. Συνεπῶς ἡ ἐνέργεια θά γράφεται $E_{cc}=E_{cc}^X+E_{cc}^Y$ πού σημαίνει ὅτι εἶναι size-extensive. Τώρα ἡ συνάρτηση CI:

$$|\Psi_{CI}\rangle = (1+\hat{C}_x+\hat{C}_y)|\Phi_0^X\rangle|\Phi_0^Y\rangle$$

Δέν εἶναι δυνατόν νά γραφεῖ ὡς $|\Psi_{CI}^X\rangle|\Psi_{CI}^Y\rangle$ καί συνεπῶς $E_{CI}\neq E_{CI}^X+E_{CI}^Y$.

Ἡ λογική συνέχεια θά ἦταν νά πάρουμε τήν συνάρτηση $|\Psi_{cc}\rangle$ καί νά ἐλαχιστοποιήσουμε τήν ἐνέργεια

$$\frac{\langle \Psi_{cc}|\hat{H}|\Psi_{cc}\rangle}{\langle \Psi_{cc}|\Psi_{cc}\rangle}$$

ὡς πρός τούς συντελεστές (amplitudes) $t_{ij\ldots}^{ab\ldots}$.

Ὅμως: $$\frac{\langle \Psi_{cc}|\hat{H}|\Psi_{cc}\rangle}{\langle \Psi_{cc}|\Psi_{cc}\rangle} = \frac{\langle \Phi_0|(e^{\hat{T}})^{\dagger}\,\hat{H}\,e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle}{\langle \Phi_0|(e^{\hat{T}})^{\dagger}\,e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle}$$

Ὁ ἀριθμητής θά εἶναι:

$$\langle \Phi_0|\left(1+\hat{T}^{\dagger}+\frac{\hat{T}^{\dagger 2}}{2!}+\cdots\right)\hat{H}\left(1+\hat{T}+\frac{\hat{T}^2}{2!}+\cdots\right)|\Phi_0\rangle$$

Δυστυχῶς αὐτή ἡ σειρά δέν τελειώνει παρά μόνο ὅταν τό ἐπιβάλλει ὁ ἀριθμός τῶν ἠλεκτρονίων. Ὁ $\hat{T}$ δημιουργεῖ διεγέρσεις στήν $|\Phi_0\rangle$ ἐνῶ ὁ Ἑρμιτειανός συζυγής $\hat{T}^{\dagger}$ στήν $\langle \Phi_0|$. Οἱ ἐξισώσεις πού προκύπτουν εἶναι μή γραμμικές καί πολύπλοκες. Αὐτό κάνει τήν μέθοδο τῶν παραλλαγῶν μή ἐφαρμόσιμη στήν μεθοδολογία coupled cluster. Θα δοῦμε τί κάνουμε ἐν συνεχείᾳ.

Οἱ ἐξισώσεις coupled-cluster

$$\hat{H}|\Psi_{cc}\rangle = E|\Psi_{cc}\rangle \Rightarrow \hat{H}e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle = E e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle$$

$$\Rightarrow \langle\Phi_0|\hat{H}e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle = E\langle\Phi_0|e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle = E$$

ὅπου θεωρήσαμε $\langle\Phi_0|\Psi_{cc}\rangle = \langle\Phi_0|e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle = 1$

Τώρα:

$$E = \langle\Phi_0|\hat{H}\left(1+\hat{T}+\frac{\hat{T}^2}{2!}+\frac{\hat{T}^3}{3!}+\cdots\right)|\Phi_0\rangle \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad E = \langle\Phi_0|\hat{H}|\Phi_0\rangle + \langle\Phi_0|\hat{H}\hat{T}|\Phi_0\rangle + \langle\Phi_0|\hat{H}\frac{\hat{T}^2}{2}|\Phi_0\rangle \quad (1)$$

διότι ἡ Χαμιλτωνειανή $\hat{H}$ εἶναι διηλεκτρονιακός τελεστής καί διεγέρσεις πάνω ἀπό διπλές μηδενίζουν τό μητροστοιχεῖο σύμφωνα μέ τούς κανόνες Slater-Condon.

Ἐπίσης θά ἔχουμε:

$$\langle\Phi_{ij\ldots}^{ab\ldots}|\hat{H}e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle = E\langle\Phi_{ij\ldots}^{ab\ldots}|e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle \quad (2)$$

δηλ. $\langle\Phi_{ij\ldots}^{ab\ldots}|\hat{H}|\Psi_{cc}\rangle = E\langle\Phi_{ij\ldots}^{ab\ldots}|\Psi_{cc}\rangle = E\,t_{ij\ldots}^{ab\ldots}$

καί μποροῦμε νά ἔχουμε τόσες τέτοιες ἐξισώσεις ὅσες καί οἱ $\Phi_{ij\ldots}^{ab\ldots}$ μέ ἀγνώστους τα $t_{ij\ldots}^{ab\ldots}$.

Όπως βλέπουμε έχουμε τὴν ἐξίσωση (1) γιὰ τὴν ἐνέργεια καὶ τὶς ἐξισώσεις (2) γιὰ τὰ amplitudes $t_{ij\ldots}^{ab\ldots}$ ποὺ θεωρητικῶς μᾶς ἐπιτρέπουν νὰ λύσουμε τὸ πρόβλημα. Πρακτικὰ ὅμως τίθεται πρόβλημα στὴν ἐπίλυσή τους εἰδικὰ σὲ συστήματα μὲ πολλὰ ἠλεκτρόνια καὶ ἡ προσαρμογή τους σε ὑπολογιστή. Θὰ προχωρήσουμε λοιπὸν σὲ μία περαιτέρω μετατροπή τους. Πολλαπλασιάζω ἀπὸ ἀριστερὰ μὲ $e^{-\hat{T}}$ καὶ ἔχω:

$$e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle = e^{-\hat{T}}E\,e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle \Longrightarrow$$

$$\Longrightarrow \quad e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}} = E|\Phi_0\rangle \Longrightarrow$$

$$\Longrightarrow \langle\Phi_0|e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle = E\langle\Phi_0|\Phi_0\rangle = E$$

Ἐπίσης:

$$\langle\Phi_{ij\ldots}^{ab\ldots}|e^{-\hat{T}}\hat{H}e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle = E\langle\Phi_{ij\ldots}^{ab\ldots}|\Phi_0\rangle = 0$$

Καταλήγουμε λοιπὸν στὶς ἐξισώσεις:

$$\langle \Phi_0 | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle = E \quad (3)$$

$$\langle \Phi_{ij\ldots}^{ab\ldots} | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (4)$$

πού είναι ισοδύναμες μέ τίς (1) καί (2) άλλα μέ πλεονέκτημα ότι ή (4) είναι αποσυζευγμένη από τήν ενέργεια. Επιπλέον χρησιμοποιώντας τήν σχέση Cambel-Baker-Hausdorff:

$$e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} = \hat{H} + [\hat{H},\hat{T}] + \frac{1}{2!}\left[[\hat{H},\hat{T}],\hat{T}\right] + \frac{1}{3!}\left[\left[[\hat{H},\hat{T}],\hat{T}\right],\hat{T}\right] +$$

$$+ \frac{1}{4!}\left[\left[\left[[\hat{H},\hat{T}],\hat{T}\right],\hat{T}\right],\hat{T}\right] + \cdots$$

παρόλο ότι φαίνεται πολύπλοκη τό ανάπτυγμά της κόβεται μετά τόν 5º όρο λόγω τής φύσεως τής Χαμιλτωνειανής ή οποία όπως είδαμε γράφεται:

$$\hat{H} = \sum_p \sum_q h_{pq} a_p^+ a_q + \frac{1}{2} \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s \langle pq||rs \rangle a_p^+ a_q^+ a_s a_r$$

όπου οί δείκτες p,q,r,s αναφέρονται σέ όλα τά τροχιακά, κατειλημένα καί κενά. Οί τελεστές $\hat{T}_n$

μετατίθενται μεταξύ τους άλλοι όχι με τήν Χαμιλτω-νειανή. Π.χ: ἂς δοῦμε τόν μεταθέτη

$$[a_a^+ a_i , a_b^+ a_j] = a_a^+ a_i a_b^+ a_j - a_b^+ a_j a_a^+ a_i$$

Ἰσχύουν: $a_i a_b^+ + a_b^+ a_i = \delta_{ib} \Rightarrow a_i a_b^+ = \delta_{ib} - a_b^+ a_i$

$a_j a_a^+ + a_a^+ a_j = \delta_{ja} \Rightarrow a_j a_a^+ = \delta_{ja} - a_a^+ a_j$

$$\to [a_a^+ a_i , a_b^+ a_j] = a_a^+ (\delta_{ib} - a_b^+ a_i) a_j - a_b^+ (\delta_{ja} - a_a^+ a_j) a_i =$$

$$= a_a^+ \delta_{ib} a_j - \cancel{a_a^+ a_b^+ a_i a_j} - a_b^+ \delta_{ja} a_i + \cancel{a_b^+ a_a^+ a_j a_i}$$

$$= a_a^+ \delta_{ib} a_j - a_b^+ \delta_{ja} a_i = 0$$

$$\left(\text{Σημ:}\ a_b^+ a_a^+ a_j a_i = - a_a^+ a_b^+ a_j a_i = -(- a_a^+ a_b^+ a_i a_j) \right)$$

Τώρα ἐπειδή οἱ δείκτες i, j ἀναφέρονται σέ κατειλλημένα τροχιακά ἐνῶ οἱ a, b σέ κενά θά εἶναι $\delta_{ib} = 0$ καί $\delta_{ja} = 0$. Ἐάν οἱ δείκτες ἀναφέροντο σέ ὁποιαδήποτε τροχιακά ὅπως συμβαίνει στήν Χαμιλτωνειανή θά εἴχαμε γενικῶς $\delta_{ja} \neq 0$.

Τώρα ἡ σχέση (3) γιὰ τὴν ἐνέργεια γίνεται:

$$E = \underbrace{\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}_{E_{HF}} + \langle \Phi_0 | [\hat{H}, T] | \Phi_0 \rangle + \frac{1}{2!} \langle \Phi_0 | [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] | \Phi_0 \rangle$$

$$+ \frac{1}{3!} \langle \Phi_0 | [[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] | \Phi_0 \rangle + \frac{1}{4!} \langle \Phi_0 | [[[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] | \Phi_0 \rangle$$

Ἡ ὁποία ἁπλοποιεῖται περαιτέρω διότι:

α) $\langle \Phi_0 | \hat{T} = 0$

β) $\langle \Phi_0 | \hat{H} \hat{T}_i | \Phi_0 \rangle = 0$ γιὰ $i > 2$ (λόγω Slater-Condon)

γ) $\langle \Phi_0 | \hat{H} \hat{T}_1 | \Phi_0 \rangle = 0$ (θ. Brillouin)

Ἔτσι τελικῶς:

$$E = E_{HF} + \langle \Phi_0 | [\hat{H}, \hat{T}_2] | \Phi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Phi_0 | [[\hat{H}, \hat{T}_1], \hat{T}_1] | \Phi_0 \rangle$$

Παρατηροῦμε ὅτι στὴν ἐνέργεια συνεισφέρουν μόνο τὰ $\hat{T}_1$ καὶ $\hat{T}_2$ καὶ τὰ ἀντίστοιχα amplitudes t_i^a, t_{ij}^{ab} ὅμως αὐτὰ τὰ τελευταῖα ἐξαρτῶνται ἀπὸ ὅλα τὰ ἄλλα πέραν τῶν ἁπλῶν καὶ διπλῶν.

[1] Ἐνῶ οἱ σχέσεις (4) γιὰ τὰ amplitudes $t_{ij\ldots}^{ab\ldots}$ εἶναι:

$$\langle\Phi_{ij\ldots}^{ab\ldots}|\hat{H}|\Phi_0\rangle+\langle\Phi_{ij\ldots}^{ab\ldots}|[\hat{H},\hat{T}]|\Phi_0\rangle+\frac{1}{2}\langle\Phi_{ij\ldots}^{ab\ldots}|[[\hat{H},\hat{T}],\hat{T}]|\Phi_0\rangle+$$

$$+\frac{1}{3!}\langle\Phi_{ij\ldots}^{ab\ldots}|[[[\hat{H},\hat{T}],\hat{T}]\hat{T}]|\Phi_0+\langle\Phi_{ij\ldots}^{ab\ldots}|[[[[\hat{H},\hat{T}],\hat{T}],\hat{T}],\hat{T}]|\Phi_0\rangle=0$$

Οἱ ἐξισώσεις σχηματίζουν ἕνα συζευγμένο σύνολο μὴ γραμμικῶν ἐξισώσεων. Λύνονται μὲ ἐπαναληπτικὲς ἀριθμητικὲς μεθόδους ὅπως ἡ μέθοδος Newton (ἡ ἁπλούστερη) καὶ ἄλλες. Ἡ ἐπίλυση τῶν ἐξισώσεων ὅπως καὶ ὁ ὑπολογισμὸς τῶν μητροστοιχείων ποὺ ἐμπλέκονται εἶναι μία ἀρκετὰ περίπλοκη διαδικασία μὲ χρήση τοῦ θεωρήματος Wick, διαγραμματικὲς τεχνικὲς κλπ στὰ ὁποῖα δὲν θὰ ἀναφερθοῦμε.

Κλείνοντας αὐτή τή συνοπτική περιγραφή της μεθόδου C.C. αὐτό πού θά πρέπει νά συγκρατήσουμε εἶναι ὅτι εἶναι size-extensive, ὅτι στά διάφορα ἐπίπεδα "κοψίματος" (CCSD, CCSDT, κλπ) ἐξάγει μεγαλύτερη ἐνέργεια συσχετίσεως ἀπό τά ἀντίστοιχα CI (CISD, CISDT, κλπ), ὅμως δέν εἶναι variational δηλ. οἱ ἐξισώσεις της δέν προκύπτουν ἀπό τήν θεωρία παραλλαγῶν. Εἶναι μία μέθοδος ἡ ὁποία χρησιμοποιεῖται παρά πολύ πλέον εἰδικά γιά κλειστά ἤ high-spin συστήματα καί δίνει πολύ ἀξιόπιστα ἀποτελέσματα. Εἶναι σημαντικό ὅτι ἐπειδή εἶναι size-extensive μπορῶ νά ὑπολογίσω ἕνα σύστημα καί τά θραύσματά του ξεχωριστά στό ἄπειρο καί νά πάρω ἀξιόπιστες ἐνέργειες συνδέσεως. Βέβαια εἶναι καί αὐτή μία μέθοδος ἁπλῆς ἀναφορᾶς (HF) καί δέν μπορεῖ νά περιγράψει σωστά τήν διαδικασία σχηματισμοῦ ἤ σπασίματος ἑνός δεσμοῦ.

(Γιά όσους ενδιαφέρονται)

Campbell-Baker-Hausdorff (Απόδειξη)

Συμβολίζω $\hat{H}^{\lambda T} = e^{-\lambda \hat{T}} \hat{H} e^{\lambda \hat{T}}$

Αναπτύσσω σέ σειρά τόν $\hat{H}^{\lambda T}$

$$\hat{H}^{\lambda T} = \hat{H}^{\lambda T}\Big|_{\lambda=0} + \lambda \frac{d\hat{H}^{\lambda T}}{d\lambda}\Big|_{\lambda=0} + \frac{1}{2!}\lambda^2 \frac{d^2\hat{H}^{\lambda T}}{d\lambda^2}\Big|_{\lambda=0} + \cdots$$

$$\frac{d\hat{H}^{\lambda T}}{d\lambda} = -\hat{T} e^{-\lambda \hat{T}} \hat{H} e^{\lambda \hat{T}} + e^{-\lambda \hat{T}} \hat{H} \hat{T} e^{\lambda \hat{T}} =$$

$$= -e^{-\lambda \hat{T}} \hat{T} \hat{H} e^{\lambda \hat{T}} + e^{-\lambda \hat{T}} \hat{H} \hat{T} e^{\lambda \hat{T}} = e^{-\lambda T} [\hat{H}, \hat{T}] e^{\lambda T}$$

<u>Σημείωση</u>: ισχύουν $[\hat{T}, e^{\pm \hat{T}}] = 0$, $[\hat{H}, \hat{T}] \neq 0$

$$\frac{d^2\hat{H}^{\lambda T}}{d\lambda^2} = e^{-\lambda T} [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] e^{\lambda \hat{T}} \qquad \text{κλπ}$$

έτσι: $\frac{d\hat{H}^{\lambda \hat{T}}}{d\lambda}\Big|_{\lambda=0} = [\hat{H}, \hat{T}]$, $\frac{d^2\hat{H}^{\lambda \hat{T}}}{d\lambda^2}\Big|_{\lambda=0} = [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}]$

κλπ

Τελικώς: $e^{-\lambda \hat{T}} \hat{H} e^{\lambda \hat{T}} = \hat{H} + \lambda [\hat{H}, \hat{T}] + \frac{\lambda^2}{2!} [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] + \cdots$

καί θέτοντας $\lambda = 1$ λαμβάνουμε:

$$e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} = \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}] + \frac{1}{2!} [[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{3!} [[[\hat{H}, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] + \cdots$$