

Il metodo Coupled Cluster

appunti per l'esame: Chimica Teorica

corso di laurea magistrale in Chimica

Ivo Cacelli

ultimo aggiornamento: dicembre 2016

1 Espansione in cluster della funzione d'onda per un modello

Prima di considerare il metodo Coupled Cluster in termini generali, può essere utile applicare il concetto di espansione in cluster ad un sistema semplificato, in modo da introdurre alcuni concetti peculiari per questo tipo di metodo. Consideriamo una molecola composta da soli quattro elettroni. Il punto di partenza è il singolo determinante di Slater, ottenuto secondo il metodo di Hartree-Fock

$$\Phi(x_1, x_2, x_3, x_4) = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \varphi_3(x_1) & \varphi_4(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \varphi_3(x_2) & \varphi_4(x_2) \\ \varphi_1(x_3) & \varphi_2(x_3) & \varphi_3(x_3) & \varphi_4(x_3) \\ \varphi_1(x_4) & \varphi_2(x_4) & \varphi_3(x_4) & \varphi_4(x_4) \end{vmatrix}$$

che schematizziamo in modo conciso come

$$|\Phi\rangle = |\varphi_1\varphi_2\varphi_3\varphi_4\rangle \quad (1)$$

dove la notazione di Dirac implica una funzione d'onda correttamente antisimmetrica. Questo modo conciso ha significato dato che per ogni spin orbitale non è necessario specificare da quale elettrone è occupato, in quanto tutti gli elettroni stanno in tutti gli spin orbitali. Il fatto che gli spin orbitali e gli elettroni portino le stesse etichette (1,2,3,4) non ha nessun significato, ma obbedisce esclusivamente a criteri di comodità. Sappiamo che questa descrizione a particelle indipendenti della funzione d'onda include solo la correlazione di Fermi (due elettroni con lo stesso spin non possono stare nello stesso punto dello spazio) ma non contempla la correlazione di Coulomb. Un modo per includere una parziale correlazione tra gli elettroni potrebbe essere di introdurre una, per il momento non specificata, funzione di correlazione f_{12} che correla il modo degli elettroni in φ_1 e φ_2 nel modo seguente

$$|\Psi\rangle = |(\varphi_1\varphi_2 + f_{12})\varphi_3\varphi_4\rangle = |\Phi\rangle + |f_{12}\varphi_3\varphi_4\rangle$$

Un ulteriore miglioramento si otterrà se anche il moto dei due elettroni in $\varphi_3\varphi_4$ sarà correlato

$$|\Psi\rangle = |(\varphi_1\varphi_2 + f_{12})(\varphi_3\varphi_4 + f_{34})\rangle = |\Phi\rangle + |f_{12}\varphi_3\varphi_4\rangle + |\varphi_1\varphi_2f_{34}\rangle + |f_{12}f_{34}\rangle$$

Il miglior risultato si otterrà se tutti gli elettroni vengono simultaneamente correlati, il che significa introdurre funzioni di correlazione per tutte le possibili coppie di spin orbitali. In questo modo la forma fattorizzata della funzione d'onda è difficile da scrivere, ma si può scrivere la sua espansione nei singoli termini

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle = & |\varphi_1\varphi_2\varphi_3\varphi_4\rangle + |f_{12}\varphi_3\varphi_4\rangle - |f_{13}\varphi_2\varphi_4\rangle + |\varphi_2\varphi_3f_{14}\rangle + |\varphi_1\varphi_4f_{23}\rangle - |\varphi_1\varphi_3f_{24}\rangle + |\varphi_1\varphi_2f_{34}\rangle \\ & + |f_{12}f_{34}\rangle - |f_{13}f_{24}\rangle + |f_{14}f_{23}\rangle \end{aligned} \quad (3)$$

dove i segni negativi derivano dalle permutazioni degli spin orbitali e delle funzioni di correlazione, i cui indici vengono scritti in modo consecutivo. Per esempio il segno del terzo termine si ottiene nel modo seguente

$$|\varphi_1\varphi_2\varphi_3\varphi_4\rangle = -|\varphi_2\varphi_1\varphi_3\varphi_4\rangle \implies -|\varphi_2f_{13}\varphi_4\rangle = -|f_{13}\varphi_2\varphi_4\rangle$$

Notare che vengono introdotte delle funzioni di espansione che contengono solamente funzioni di correlazione e nessuno spin orbitale, le quali sembrano non avere alcuna parentela con lo stato di riferimento, che invece è formato solo da spin orbitali. La presenza di prodotti di funzioni di correlazione di coppia nell'espansione è l'elemento caratteristico di questo tipo di espansione. L'espressione sopra contiene tutte le possibili funzioni di correlazione di coppia, che vengono chiamate funzioni cluster a due elettroni. Una volta trovato un modo efficace di determinare le funzioni di correlazione a due corpi, ci possiamo aspettare che, la funzione d'onda (2) sia più accurata della (1) proprio perché quest'ultima contiene effetti di correlazione interelettronica.

Abbiamo finora correlato il moto di coppie di elettroni, ma potremmo considerare anche triplette di elettroni aggiungendo alla (2) funzioni di cluster a tre elettroni del tipo

$$|f_{123}\varphi_4\rangle - |f_{124}\varphi_3\rangle + |f_{134}\varphi_2\rangle + |\varphi_1f_{234}\rangle$$

e si potrebbe concludere con l'unica funzione di cluster a quattro elettroni

$$|f_{1234}\rangle$$

dopodiché non possiamo continuare perché l'ultima funzione coincide col numero di elettroni del sistema. Come già detto queste funzioni di correlazione si chiamano clusters e questo modo di procedere viene detto espansione in cluster. Per essere precisi manca ancora qualcosa per completare l'espansione e cioè l'espansione in funzioni di cluster ad un solo elettrone che si può esprimere nel modo seguente

$$\begin{aligned} & |(\varphi_1 + f_1)(\varphi_2 + f_2)(\varphi_3 + f_3)(\varphi_4 + f_4)\rangle \\ = & |\varphi_1\varphi_2\varphi_3\varphi_4\rangle + |f_1\varphi_2\varphi_3\varphi_4\rangle + |\varphi_1f_2\varphi_3\varphi_4\rangle + |\varphi_1\varphi_2f_3\varphi_4\rangle + |\varphi_1\varphi_2\varphi_3f_4\rangle \\ & + |f_1f_2\varphi_3\varphi_4\rangle + |f_1\varphi_2f_3\varphi_4\rangle + |f_1\varphi_2\varphi_3f_4\rangle + |\varphi_1f_2f_3\varphi_4\rangle + |\varphi_1f_2\varphi_3f_4\rangle + |\varphi_1\varphi_2f_3f_4\rangle \\ & + |f_1f_2f_3\varphi_4\rangle + |f_1f_2\varphi_3f_4\rangle + |f_1\varphi_2f_3f_4\rangle + |\varphi_1f_2f_3f_4\rangle + |f_1f_2f_3f_4\rangle \end{aligned}$$

dove compaiono determinanti di Slater che comprendono fino a quattro funzioni f . È chiaro i clusters ad un elettrone non riguardano la correlazione in quanto originano determinanti di Slater in cui un solo spin orbitale è stato modificato rispetto al riferimento. Piuttosto inseriscono la possibilità che gli spin orbitali si polarizzino sotto l'effetto della correlazione; in altre parole gli spin orbitali migliori per descrivere il singolo determinante non è detto che siano ancora i migliori per descrivere una funzione d'onda correlata. Va detto che questo effetto del rilassamento orbitalico non ha molto senso in questo semplice esempio, dato che abbiamo introdotto funzioni di cluster fino al numero di elettroni del sistema. Nei casi comuni vedremo che non è possibile per questioni pratiche (non di principio) introdurre clusters a N elettroni per cui gli effetti di rilassamento sono importanti ed i clusters a un elettrone giocano un ruolo importante.

Possiamo adesso scrivere la funzione d'onda includendo tutte le funzioni cluster ad uno e due elettroni che scaturiscono per esempio dalla simultanea inclusione di effetti di rilassamento e di correlazione di coppia per i primi e gli ultimi due spin orbitali

$$|((\varphi_1 + f_1)(\varphi_2 + f_2) + f_{12})((\varphi_3 + f_3)(\varphi_4 + f_4) + f_{34})\rangle$$

e continuare per le altre possibili coppie di spin orbitali. Da questa formula scaturiscono anche termini di espansione che contengono simultaneamente funzioni di cluster ad uno e due elettroni, come per esempio

$$|f_1\varphi_2f_{34}\rangle$$

Riunendo tutti i termini visti finora potremmo tentare di scrivere l'espressione risultante dalla inclusione di tutti i possibili clusters a 1,2,3 e 4 elettroni, che risulta abbastanza lunga e non facile da scrivere in modo compatto. È più conveniente riportare tutte le tipologie di termini che scaturiscono dalla espansione completa della funzione d'onda a 4 elettroni.

	$ \varphi_1\varphi_2\varphi_3\varphi_4\rangle$	riferimento
f_i	$ f_1\varphi_2\varphi_3\varphi_4\rangle + \dots$	1 cluster a 1 el
$f_i f_j$	$ f_1 f_2 \varphi_3 \varphi_4\rangle + \dots$	2 clusters a 1 el
$f_i f_j f_k$	$ f_1 f_2 f_3 \varphi_4\rangle + \dots$	3 clusters a 1 el
$f_i f_j f_k f_l$	$ f_1 f_2 f_3 f_4\rangle$	4 clusters a 1 el
f_{ij}	$ f_{12}\varphi_3\varphi_4\rangle + \dots$	1 cluster a 2 el
$f_{ij} f_{kl}$	$ f_{12} f_{34}\rangle + \dots$	2 cluster a 2 el
$f_i f_{jk}$	$ f_1 f_{23}\varphi_4\rangle + \dots$	1 cluster a 1 el + 1 cluster a 2 el
$f_i f_j f_{kl}$	$ f_1 f_2 f_{34}\rangle + \dots$	2 clusters a 1 el + 1 cluster a 2 el
f_{ijk}	$ f_{123}\varphi_4\rangle + \dots$	1 cluster a 3 el
$f_{ijk} f_l$	$ f_{123} f_4\rangle + \dots$	1 cluster a 3 el + 1 cluster a 1 el
f_{ijkl}	$ f_{1234}\rangle + \dots$	1 cluster a 4 el

Nel caso di funzioni d'onda con più di quattro elettroni, evidentemente scaturiscono altre tipologie di funzioni di espansione, come per esempio funzioni che contengono tre o più funzioni di cluster a due elettroni. Per adesso fermiamoci con questo esempio in quanto abbiamo bisogno di un modo sistematico e potente per fattorizzare la funzione d'onda, ma che discuteremo successivamente in modo del tutto generale e con una notazione più efficace. Questo specifico esempio aveva lo scopo di mostrare come introdurre effetti di correlazione nella funzione d'onda in modo del tutto naturale. L'elemento specifico consiste nella conseguente apparizione di termini espansivi che contengono prodotti di funzioni di correlazione a uguale o diverso numero di elettroni. Ciò costituisce la specificità del metodo Coupled Cluster.

2 Le funzioni di cluster

Dobbiamo adesso definire in modo più preciso le funzioni di cluster. Abbiamo visto che la funzione d'onda $|\Psi\rangle$ non è facilmente scrivibile in modo compatto quando si includono tutti i clusters fino al numero di elettroni del sistema. Un modo molto efficace consiste nell'adoperare il formalismo della seconda quantizzazione e definire le funzioni di cluster attraverso degli operatori di cluster espressi mediante gli operatori di creazione e distruzione. Questi rispettano la simmetria permutazionale delle particelle per cui sembrano adatti a definire le funzioni di cluster (per esempio si dovrà verificare che $f_{ij} = -f_{ji}$). Usiamo da adesso l'usuale simbologia in cui gli indici i, j, k, l, \dots indicano spin orbitali occupati e gli indici a, b, c, d, \dots spin orbitali vuoti, entrambi riferiti allo stato di riferimento a singolo determinante, punto di partenza di una trattazione più accurata che includa la correlazione elettronica.

Per evitare problemi di ridondanza, l'operatore che cerchiamo deve produrre delle funzioni di cluster che soddisfino il requisito della strong orthogonality, che nel caso di cluster a due elettroni, prende la forma seguente

$$\int dx_1 \varphi_k(x_1) f_{ij}(x_1, x_2) = 0 \quad \forall i, j, k, x_2 \quad (4)$$

Le funzioni di cluster a due elettroni possono allora essere definite mediante una combinazione lineare di prodotti di due spin orbitali non occupati nello stato di riferimento, nel modo seguente

$$f_{12}(x_1, x_2) = \sum_{a < b}^{vuoti} t_{12}^{ab} \varphi_a(x_1) \varphi_b(x_2) \quad (5)$$

I coefficienti t_{12}^{ab} contengono due indici riferiti ai due spin orbitali occupati oggetto di correlazione e due indici riferiti agli spin orbitali vuoti. Appare anche evidente che una simile espressione soddisfa il requisito della strong orthogonality, mentre la simmetria permutazionale dovrà essere contenuta nei coefficienti t_{12}^{ab} , che nel linguaggio del Coupled Cluster vengono chiamati ampiezze. Usando il formalismo della seconda quantizzazione, definiamo adesso l'**operatore di cluster a due elettroni** nel modo seguente

$$\hat{t}_{12} = \sum_{a < b}^{vuoti} t_{12}^{ab} a_a^+ a_b^+ a_2 a_1 \quad (6)$$

che applicato allo stato di riferimento (consideriamo ancora l'esempio a quattro elettroni ma generalizzato e si usa adesso la notazione semplificata per i creatori e distruttori)

$$\begin{aligned} \hat{t}_{12} |\Phi\rangle &= \sum_{a < b} t_{12}^{ab} a_a^+ b^+ a_2 a_1 |\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \varphi_4 \dots\rangle = \sum_{a < b} t_{12}^{ab} a_a^+ b^+ a_2 a_1 |1^+ 2^+ 3^+ 4^+ \dots|-\rangle \\ &= \sum_{a < b} t_{12}^{ab} (a^+ 1 1^+) (b^+ 2 2^+) 3^+ 4^+ \dots |-\rangle = \sum_{a < b} t_{12}^{ab} a^+ b^+ 3^+ 4^+ \dots |-\rangle \\ &= \sum_{a < b} t_{12}^{ab} |\varphi_a \varphi_b \varphi_3 \varphi_4 \dots\rangle = |f_{12} \varphi_3 \varphi_4 \dots\rangle \end{aligned}$$

dà luogo ad un determinante che compare nella funzione d'onda correlata. Quindi l'operatore \hat{t}_{12} origina la correlazione per la coppia di spin orbitali φ_i e φ_j , in modo equivalente all'inserimento della funzione di cluster f_{12} , come sviluppato nella sezione precedente utilizzando il formalismo della prima quantizzazione. Il grande vantaggio della nuova formulazione è che non c'è alcuna dipendenza dalla posizione degli spin orbitali e si possono trattare tutte le coppie senza necessità di eseguire permutazioni esplicite per avvicinare le coppie di spin orbitali contemporaneamente correlati. Notare che nei passaggi sopra compare anche la formula $t_{12}^{ab} |\varphi_a \varphi_b \varphi_3 \varphi_4 \dots\rangle$ che è direttamente connessa con la (5) espressa in prima quantizzazione.

L'operatore di cluster a due elettroni (6) soddisfa al requisito della antisimmetria che deve essere rispettato dalle ampiezze

$$\sum_{a < b} t_{ij}^{ab} a^+ i b^+ j |\Phi\rangle = - \sum_{a < b} t_{ij}^{ab} a^+ b^+ i j |\Phi\rangle = - \sum_{a < b} t_{ij}^{ab} a^+ j b^+ i |\Phi\rangle$$

e dato che l'ampiezza corrispondente della sequenza a^+jb^+i deve essere t_{ji}^{ab} deve essere che

$$t_{ij}^{ab} = -t_{ji}^{ab}$$

e si potrebbe verificare allo stesso modo che

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

Da quest'ultima si deduce che le ampiezze a due elettroni che hanno la stessa quadrupletta di indici non sono indipendenti, ma sono uguali o opposte. Prodotti di operatori di cluster si ottengono senza difficoltà per applicazioni successive di tali operatori sullo stato di riferimento

$$|f_{12}f_{34}\dots\rangle = \sum_{a<b} t_{12}^{ab} a^+1b^+2 \sum_{c<d} t_{34}^{cd} c^+3d^+4 |\Phi\rangle = \sum_{a<b} \sum_{c<d} t_{12}^{ab} t_{34}^{cd} |\varphi_a\varphi_b\varphi_c\varphi_d\dots\rangle$$

dove si può notare una condizione molto importante: affinché l'azione di due operatori di cluster successivi sia non nulla occorre che essi non abbiano alcun indice in comune. Allo stesso modo si possono definire degli operatori di cluster a un solo elettrone

$$\hat{t}_i = \sum_a^{\text{vuoti}} t_i^a a_a^+ a_i$$

espressi come una combinazione lineare di prodotti di un distruttore ed un creatore. I coefficienti t_i^a sono chiamati ampiezze dei cluster ad un elettrone. Adesso possiamo fare un altro esempio che riguarda il prodotto di un operatore di cluster a un elettrone e uno a due elettroni

$$\hat{t}_{12}\hat{t}_3 |\Phi\rangle = \sum_{a<b} t_{12}^{ab} a^+1b^+2 \sum_c t_3^c c^+3 |\varphi_1\varphi_2\varphi_3\varphi_4\dots\rangle = \sum_{a<b} \sum_c t_{12}^{ab} t_3^c |\varphi_a\varphi_b\varphi_c\varphi_4\dots\rangle = |f_{12}f_3\varphi_4\dots\rangle$$

e si potrebbe continuare con altri esempi.

Una proprietà molto importante che riguarda i termini con più di una funzione di cluster è che gli operatori di cluster commutano tra loro. Infatti se due operatori di cluster hanno anche un solo indice a comune il loro prodotto annichila la funzione d'onda, mentre che se non hanno alcun operatore comune essi commutano dato che ciascuno di essi contiene coppie di creatore+distruttore che corrono sempre su indici diversi. In altre parole distruttori e creatori anticommutano per cui vale $[a^+i, b^+j] = 0$ qualunque siano gli indici coinvolti, purché nel sottospazio degli spin orbitali occupati o vuoti. Per esempio

$$\begin{aligned} [\hat{t}_{12}, \hat{t}_3] &= \sum_{a<b} \sum_c t_{12}^{ab} t_3^c [a^+1b^+2c^+3 - c^+3a^+1b^+2] \\ &= \sum_{a<b} \sum_c t_{12}^{ab} t_3^c [a^+1b^+2c^+3, a^+1c^+3b^+2] \quad \text{e continuando} \\ &= 0 \end{aligned} \tag{7}$$

Facciamo un ulteriore passo in avanti. Consideriamo per esempio i clusters a due elettroni. Appare evidente che dovremo correlare tutte le possibili coppie di spin orbitali occupati per cui conviene definire un operatore di cluster a due elettroni globale

$$\hat{T}_2 = \sum_{i<j} \hat{t}_{ij} = \sum_{i<j} \sum_{a<b} t_{ij}^{ab} a^+ib^+j = \frac{1}{4} \sum_{ij} \sum_{ab} t_{ij}^{ab} a^+ib^+j \tag{8}$$

dove l'ultima uguaglianza è valida in considerazione del fatto che i termini con $i=j$ oppure $a=b$ sono nulli. Applicando l'operatore globale già considerato al sistema modello a quattro elettroni si ottiene

$$\hat{T}_2 |\Psi\rangle = |f_{12}\varphi_3\varphi_4\rangle - |f_{13}\varphi_2\varphi_4\rangle + |\varphi_1\varphi_3f_{14}\rangle + |\varphi_1f_{23}\varphi_4\rangle - |\varphi_1\varphi_3f_{24}\rangle + |\varphi_1\varphi_2f_{34}\rangle \quad (9)$$

che coinvolge tutti le possibili configurazioni che contemplano la correlazione elettronica di una coppia di elettroni.

3 Espressione generale della espansione in cluster

Un modo per scrivere questa espansione in modo generale, usando le convenienze offerte dal formalismo della seconda quantizzazione e considerando per ora solo la correlazione tra coppie, è il seguente

$$|\Psi_{CCD}\rangle = \prod_{i<j} (1 + \hat{t}_{ij}) |\Phi\rangle \quad (10)$$

dove la funzione d'onda risultante è stata etichettata con *CCD* che sta a significare Coupled Cluster di doppie eccitazioni. Ricordiamo che l'analoga espressione nel metodo dell'interazione di configurazioni (CI) con le sole doppie eccitazioni è

$$|\Psi_{CID}\rangle = \sum_{i<j} (1 + \hat{c}_{ij}) |\Phi\rangle \quad (11)$$

dove l'operatore \hat{c}_{ij} è identico da un punto di vista operativo a \hat{t}_{ij} con la differenza che i coefficienti c_{ij}^{ab} sono determinati variazionalmente, mentre il modo di determinare i t_{ij}^{ab} non è stato ancora specificato.

$$\hat{c}_{ij} = \sum_{a<b}^{vuoti} c_{ij}^{ab} a_a^+ a_b^+ a_j$$

Le due espressioni (10) e (11) possono sembrare simili, ma in realtà sono assai diverse, come vedremo meglio nel seguito. Per adesso possiamo confrontare il numero di termini di ciascuna espressione. Detto N il numero di elettroni del sistema e $M=N(N-1)/2$ il numero di termini delle due espressioni è, rispettivamente, 2^M e $M+1$. La differenza nasce dal fatto che l'espressione CCD include i prodotti tra operatori di cluster. Infatti sviluppando l'espressione (10) si ottiene

$$|\Psi_{CCD}\rangle = \left(1 + \sum_{i<j} \hat{t}_{ij} + \frac{1}{2!} \sum_{i<j} \sum_{k<l} \hat{t}_{ij} \hat{t}_{kl} + \frac{1}{3!} \sum_{i<j} \sum_{k<l} \sum_{m<n} \hat{t}_{ij} \hat{t}_{kl} \hat{t}_{mn} + \dots \right) |\Phi\rangle \quad (12)$$

Il fattore 2! a dividere va inserito perché nella doppia sommatoria ho anche i termini $(ij)>(kl)$ che non dovrebbe comparire in quanto si riferisce ad un cluster che si ripete. Per comprendere meglio questa affermazione consideriamo ancora il sistema modello a 4 elettroni e sviluppiamo la (10) per questo caso

$$|\Psi_{CCD}\rangle_4 = (1 + \hat{t}_{12}) (1 + \hat{t}_{13}) (1 + \hat{t}_{14}) (1 + \hat{t}_{23}) (1 + \hat{t}_{24}) (1 + \hat{t}_{34}) |\Phi\rangle \quad (13)$$

che se sviluppato ci permette di notare che per esempio il termine $\hat{t}_{14}\hat{t}_{23}$ compare, ma non compare il termine $\hat{t}_{23}\hat{t}_{14}$ che è identico al primo (dato che gli operatori di cluster commutano tra di loro), per cui va inserito una sola volta. Dato che nella doppia sommatoria compaiono entrambi, occorre dividere per 2. Nella tripla sommatoria il ragionamento è analogo: per ogni tripletta $ij\ kl$ e mn sono possibile 3! ordinamenti che si riferiscono allo stesso elemento dell'espansione, che va considerato una sola volta. Wuindi, formalmente, posso considerarli tutti e dividere per 3!.

Per semplificare ulteriormente la notazione si può definire un operatore di cluster globale

$$\hat{T}_2 = \sum_{i<j} \hat{t}_{ij} = \frac{1}{2!} \sum_{ij} \hat{t}_{ij} = \frac{1}{4} \sum_{ij} \sum_{ab} t_{ij}^{ab} a_a^+ a_i a_b^+ a_j \quad (14)$$

e riscrivere l'espressione sopra

$$|\Psi_{CCD}\rangle = \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2!} \hat{T}_2 \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_2 \hat{T}_2 \hat{T}_2 + \dots \right) |\Phi\rangle \quad (15)$$

che ci permette di identificare la serie come di una funzione esponenziale

$$|\Psi_{CCD}\rangle = e^{\hat{T}_2} |\Phi\rangle \quad (16)$$

L'espansione in cluster porta quindi ad una trasformazione esponenziale della funzione d'onda di riferimento, dove la normalizzazione intermedia scaturisce spontaneamente come la più naturale. Anche per i clusters a un elettrone si possono fare dei ragionamenti analoghi a quelli appena considerati

$$|\Psi_{CCS}\rangle = \prod_i (1 + \hat{t}_i) |\Phi\rangle \quad (17)$$

$$= \left(1 + \sum_i \hat{t}_i + \frac{1}{2!} \sum_{ij} \hat{t}_i \hat{t}_j + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \hat{t}_i \hat{t}_j \hat{t}_k + \dots \right) |\Phi\rangle \quad (18)$$

$$= e^{\hat{T}_1} |\Phi\rangle \quad (19)$$

con

$$\hat{T}_1 = \sum_i \hat{t}_i = \sum_{ia} t_i^a a_a^+ a_i \quad (20)$$

Se adesso si considerano simultaneamente clusters a uno e due elettroni

$$|\Psi_{CCSD}\rangle = \prod_{i<j} (1 + \hat{t}_{ij}) \prod_k (1 + \hat{t}_k) |\Phi\rangle \quad (21)$$

il formalismo usato ci permette di trattare in modo molto semplice e intuitivo questo problema più complesso. Infatti i termini delle singole e doppie eccitazioni sono fattorizzati, per cui le due produttorie possono essere trattate separatamente, giungendo facilmente al risultato

$$|\Psi_{CCSD}\rangle = e^{\hat{T}_2} e^{\hat{T}_1} |\Phi\rangle = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} |\Phi\rangle \quad (22)$$

dove nell'ultima eguaglianza si è sfruttata la proprietà di commutazione tra operatori di cluster. Sviluppando gli operatori esponenziali si ottiene

$$|\Psi_{CCSD}\rangle = \left(1 + \hat{T}_1 + \frac{1}{2!}\hat{T}_1^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}_1^3 + \dots\right) \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2!}\hat{T}_2^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}_2^3 + \dots\right) |\Phi\rangle \quad (23)$$

$$= \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2!}\hat{T}_1^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}_1^3 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \dots\right) |\Phi\rangle \quad (24)$$

Nella espansione in cluster si usa quindi un ansatz esponenziale che applicato alla funzione d'onda di riferimento, produce una nuova funzione d'onda contenente funzioni di cluster che correlano il moto di uno specificato numero di elettroni. Se l'operatore all'esponente contenesse tutti i possibili cluster $\hat{T}_1\dots\hat{T}_N$ allora verrebbe generata la autofunzione esatta, nello spazio definito dalla base mono elettronica. Se

$$T = \hat{T}_1 + \hat{T}_2\dots + \hat{T}_N \quad (25)$$

allora

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi\rangle = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_N} |\Phi\rangle \quad (26)$$

$$= \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2!}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{3!}\hat{T}_1^3 + \dots\right) |\Phi\rangle \quad (27)$$

$$= 1 + \underbrace{\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2!}}_{2\text{-upla}} + \underbrace{\hat{T}_3 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^3}{3!}}_{3\text{-upla}} + \underbrace{\hat{T}_4 + \hat{T}_1\hat{T}_3 + \frac{\hat{T}_2\hat{T}_2 + \hat{T}_1^2\hat{T}_2}{2!} + \frac{\hat{T}_1^4}{4!}}_{4\text{-upla}} + \dots |\Phi\rangle \quad (28)$$

Come appare dalla formula sopra, nell'espansione in cluster si hanno due tipologie di termini:

- I termini che contengono gli operatori alla prima potenza $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \hat{T}_3, \dots$, lineari nei coefficienti di espansione, vengono detti **termini connessi**.
- Tutti gli altri termini che contengono prodotti di clusters $(1/2)\hat{T}_1^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2, \dots$, contengono prodotti di coefficienti, vengono detti **termini disconnessi**. Il grado di eccitazione dei determinanti generati da un cluster disconnesso è uguale alla somma dei gradi di eccitazione dei singoli cluster. Per esempio $\hat{T}_1\hat{T}_2$ genera le triple eccitazioni rispetto al riferimento, allo stesso modo con cui esse sono generate dal corrispondente termine connesso \hat{T}_3 .

La principale differenza tra l'espansione CI e quella CC sta nella presenza della seconda dei termini disconnessi, mentre che i termini connessi sono presenti in entrambe. Nel metodo CC perciò la funzione risultante non è lineare nei coefficienti di espansione come nel metodo CI, e l'energia non è una funzione quadratica dei coefficienti come nel metodo CI. Questa caratteristica della funzione CC, che presenta dei vantaggi (che vedremo successivamente), ci fa capire immediatamente che la soluzione nel metodo CC sarà assai più complicata che nel metodo CI.

3.1 Confronto CC con CI

Definiamo l'analogo operatore globale per il metodo CI in sintonia con le definizioni degli operatori globali nel metodo CC

$$\hat{C}_2 = \sum_{i<j} \hat{c}_{ij} = \sum_{i<j} \sum_{a<b} c_{ij}^{ab} a_a^+ a_i a_b^+ a_j \quad (29)$$

$$\hat{T}_2 = \sum_{i<j} \hat{t}_{ij} = \sum_{i<j} \sum_{a<b} t_{ij}^{ab} a_a^+ a_i a_b^+ a_j \quad (30)$$

e analogamente per gli altri clusters. Confrontiamo adesso le due funzioni seguenti

$$|\Psi_{CISD}\rangle = \left(1 + \hat{C}_1 + \hat{C}_2\right) |\Phi\rangle \quad (31)$$

$$|\Psi_{CCSD}\rangle = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} |\Phi\rangle = \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2!} \hat{T}_1^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \dots\right) |\Phi\rangle \quad (32)$$

Dato che le funzioni CI e CC saranno differenti, i coefficienti CI e CC riferiti allo stesso determinante di Slater non avranno gli stessi valori, per cui un confronto tra essi non è possibile. Notare però che il numero di incognite è esattamente lo stesso nei due metodi, dato che sono tutti i coefficienti c_j^a e tutti i c_{ij}^{ab} per il metodo CI e le ampiezze (così si chiamano nel gergo CC) t_i^a e t_{ij}^{ab} nel metodo CC. Come appena detto si avrà che $c_j^a \neq t_j^a$ e così via dato che le funzioni d'onda CI e CC (pur a parità di termini connessi) saranno diverse. Il numero di determinanti coinvolti invece sarà molto diverso, poiché nel caso CC i termini disconnessi generano tutte le eccitazioni fino a livello N , per cui lo spazio di determinanti generato dalla funzione Ψ_{CCSD} coincide con lo spazio full CI (FCI).

Nel caso invece in cui i due metodi includano entrambi tutte le eccitazioni fino al livello massimo del numero di elettroni, si possono fare dei confronti interessanti tra i coefficienti CI e le ampiezze CC.

$$|\Psi_{FCI}\rangle = \left(1 + \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \dots + \hat{C}_N\right) |\Phi\rangle = \left(1 + \hat{C}\right) |\Phi\rangle \quad (33)$$

$$|\Psi_{FCC}\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi\rangle = \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2!} \hat{T}_1^2 + \hat{T}_3 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \hat{T}_4 + \dots\right) |\Phi\rangle \quad (34)$$

In questo caso sia lo spazio di determinanti che il numero di incognite è lo stesso per i due metodi, e non solo, le due funzioni d'onda devono essere uguali

$$|\Psi_{FCI}\rangle = |\Psi_{FCC}\rangle \quad (35)$$

per cui, per espansioni complete, si deve avere

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{C} \quad (36)$$

che per ogni livello di eccitazione darà luogo alle seguenti eguaglianze

$$\hat{C}_1 = \hat{T}_1 \quad (37)$$

$$\hat{C}_2 = \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \quad (38)$$

$$\hat{C}_3 = \hat{T}_3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \hat{T}_1^3 \quad (39)$$

e così via. In generale \hat{C}_n è uguale a \hat{T}_n più tutti i possibili cluster disconnessi corrispondenti al livello di eccitazione n . Queste relazioni generali possono essere ricavate più in dettaglio includendo gli indici dei coefficienti CI e delle ampiezze CC. Consideriamo, a mo' di esercizio, la seconda relazione che riguarda le doppie eccitazioni. Riscriviamo le due funzioni d'onda mettendo in evidenza i termini che contemplano gli stessi quattro indici j, k, a, b (con, ovviamente, $j \neq k$ e $a \neq b$)

$$|\Psi_{FCI}\rangle = \left(\dots \hat{C}_2 \dots \right) |\Phi\rangle = \left(\dots c_{jk}^{ab} a^+ j b^+ k \dots \right) |\Phi\rangle \quad (40)$$

$$|\Psi_{FCC}\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi\rangle = \left(\dots \hat{T}_2 + \frac{1}{2!} \hat{T}_1^2 \dots \right) |\Phi\rangle \quad (41)$$

$$= \left[\dots t_{jk}^{ab} a^+ j b^+ k \dots + (1/2) (\dots t_j^a a^+ j + t_k^b b^+ k + t_k^a a^+ k + t_j^b b^+ j + \dots)^2 \dots \right] |\Phi\rangle \quad (42)$$

Nello sviluppo del termine quadratico sopravvivono solo i termini che non hanno alcun indice comune, per cui si ottiene

$$|\Psi_{FCC}\rangle = \left[\dots t_{jk}^{ab} a^+ j b^+ k + t_j^a t_k^b a^+ j b^+ k + t_k^a t_j^b a^+ k b^+ j + \dots \right] |\Phi\rangle \quad (43)$$

Notiamo che l'ultimo operatore di eccitazione differisce nell'ordinamento dalla sequenza di riferimento $a^+ j b^+ k$ e, per tener conto di una possibile differenza di segno, operiamo delle permutazioni in modo da avere sempre lo stesso ordinamento

$$a^+ k b^+ j = a^+ j k b^+ = -a^+ j b^+ k \quad (44)$$

e quindi

$$|\Psi_{FCC}\rangle = \left[\dots t_{jk}^{ab} a^+ j b^+ k + (t_j^a t_k^b - t_k^a t_j^b) a^+ j b^+ k \dots \right] |\Phi\rangle \quad (45)$$

Dato che $|\Psi_{FCI}\rangle = |\Psi_{FCC}\rangle$ dal loro confrontando si ottiene

$$c_{jk}^{ab} = t_{jk}^{ab} + t_j^a t_k^b - t_k^a t_j^b \quad (46)$$

Quindi i coefficienti CI saranno uguale alla somma dei termini connessi e disconnessi. con possibili fattori di fase legati all'ordinamento degli operatori.

A questo punto possiamo riassumere e commentare il metodo coupled cluster.

- I cluster a due elettroni \hat{T}_2 sono molto importanti per la correlazione elettronica, in analogia con il metodo CI
- i termini disconnessi \hat{T}_2^2 saranno importanti per la correlazione legata alla interazione tra coppie di elettroni
- i clusters a un elettrone \hat{T}_1 descrive una trasformazione tra orbitali (rotazione) e non contiene effetti di correlazione. Descrive il rilassamento degli orbitali legato alla inclusione della correlazione elettronica. Infatti a causa della presenza dei \hat{T}_1 la scelta degli orbitali non ha grandi effetti sul risultato, anche a livello CCSD. Ci si aspetta perciò che \hat{T}_1 conduca ad una più rapida convergenza dell'espansione verso la funzione d'onda esatta.
- I termini disconnessi $\hat{T}_n \hat{T}_m$, assenti nel metodo CI, dovrebbero essere rilevanti per l'estensività dell'energia e per la separabilità moltiplicativa della funzione d'onda. In principio una funzione d'onda CC contiene le eccitazioni fino al numero di elettroni N , cioè tutti i determinanti dello spazio full CI.

- $|\Psi_{CC}\rangle$ è implicitamente equivalente a $|\Psi_{CI}\rangle$ ma con un'espressione più complicata con termini disconnessi., che conducono a equazioni non lineari nelle ampiezze. Si può sperare perciò che, a parità di livello massimo di eccitazione, la funzione d'onda CC sia più accurata, ovvero che la convergenza sia più rapida.
- Il numero di clusters dovrà essere limitato (CCSD o CCSDT) e non potrà mai arrivare fino a N .

3.2 Separabilità moltiplicativa e size consistency

Consideriamo un sistema composto da due molecole di idrogeno poste a distanza infinita. Limitiamoci per ora a considerare una base minima composta da due soli orbitali costruiti come combinazioni lineari degli orbitali atomici $1s$ dei due sistemi, a e b .

$$|g\rangle = N_g(a + b) \quad |u\rangle = N_u(a - b) \quad (47)$$

Le funzioni d'onda di Hartree-Fock e quella correlata di ciascun monomero sono, rispettivamente,

$$|\Phi\rangle_a = |g_a \bar{g}_a\rangle \quad (48)$$

$$|\Psi\rangle_a = |g_a \bar{g}_a\rangle + c |u_a \bar{u}_a\rangle \quad (49)$$

dove il coefficiente c è determinato invocando il teorema variazionale. Le corrispondenti funzioni del dimero sono ottenute dal prodotto di quelle dei due monomeri in modo da realizzare la separabilità moltiplicativa della funzione d'onda del dimero

$$|\Phi\rangle_{ab} = |\Phi_a \Phi_b\rangle = |g_a \bar{g}_a g_b \bar{g}_b\rangle \quad (50)$$

$$|\Psi\rangle_{ab} = (|g_a \bar{g}_a\rangle + c |u_a \bar{u}_a\rangle) (|g_b \bar{g}_b\rangle + c |u_b \bar{u}_b\rangle) \quad (51)$$

$$= |g_a \bar{g}_a g_b \bar{g}_b\rangle + c (|u_a \bar{u}_a g_b \bar{g}_b\rangle + |g_a \bar{g}_a u_b \bar{u}_b\rangle) + c^2 |u_a \bar{u}_a u_b \bar{u}_b\rangle \quad (52)$$

Notare che l'espansione della funzione d'onda contiene un termine non lineare (quadratico) corrispondente ad una quadrupla eccitazione. Usando adesso il formalismo CC possiamo riscrivere le funzioni d'onda correlate del monomero e dimero

$$|\Psi\rangle_a = (1 + \hat{T}_{2a}) |\Phi_a\rangle \quad (53)$$

$$|\Psi\rangle_{ab} = (1 + \hat{T}_{2a}) (1 + \hat{T}_{2b}) |\Phi_a \Phi_b\rangle \quad (54)$$

$$= (1 + \hat{T}_{2a} + \hat{T}_{2b} + \hat{T}_{2a} \hat{T}_{2b}) |\Phi_a \Phi_b\rangle \quad (55)$$

dove $\hat{T}_{2a} = c \bar{u}_a^+ \bar{g}_a u_a^+ g_a$ con $c = t_{gg}^{uu}$ e analogo per \hat{T}_{2b} . In queste derivazioni si è sfruttato il fatto che $\hat{T}_{2b} |\Phi_a \Phi_b\rangle = |\Phi_a \hat{T}_{2b} \Phi_b\rangle$ dato che \hat{T}_{2b} non opera sugli spin orbitali di $|\Phi_a\rangle$. Adesso, confrontando la (52) con la (55), che sono identiche ma differiscono solo per il formalismo con cui sono scritte, risulta evidente che è il termine in c^2 nella prima (quadrupla eccitazione) che corrisponde al termine disconnesso nella seconda. Questo termine è proprio il termine assente nel metodo CID e realizza la separabilità moltiplicativa della funzione d'onda. Da questo esempio si deduce perciò che i termini disconnessi (assenti nel metodo CI) sono decisivi per realizzare la separabilità moltiplicativa della funzione d'onda.

Questo esempio dimostra che il metodo CC funziona correttamente per sistemi non interagenti, e si può verificare che questo vale qualunque sia il livello di troncamento dell'espansione in cluster. Abbiamo già dimostrato che per funzioni d'onda separabili moltiplicativamente il valore medio dell'energia è separabile addittivamente, per cui ci possiamo aspettare che l'energia sia correttamente estensiva. Nello specifico caso del CC questo si può però dimostrare anche in modo più semplice. Partiamo dalla equazione di Schroedinger

$$H |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad \text{con} \quad |\Psi\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi\rangle \quad (56)$$

effettuando il prodotto scalare con $\langle\Phi|$ si ottiene

$$\langle\Phi|H|\Psi\rangle = E \langle\Phi|\Psi\rangle = E \quad (57)$$

$$E = \langle\Phi|H|e^{\hat{T}}\Phi\rangle \quad (58)$$

in cui si è sfruttata la normalizzazione intermedia della funzione d'onda CC per cui $\langle\Phi|\Psi\rangle=1$. Applicando questa formula (asimmetrica, non un valore medio) dell'energia a due sottosistemi non interagenti, il cui stato di riferimento sia $|\Phi_a\Phi_b\rangle$

$$E_{ab} = \langle\Phi_a\Phi_b|H_a + H_b|e^{\hat{T}_a+\hat{T}_b}\Phi_a\Phi_b\rangle \quad (59)$$

$$= \langle\Phi_a\Phi_b|H_a + H_b|e^{\hat{T}_a}\Phi_a e^{\hat{T}_b}\Phi_b\rangle \quad (60)$$

$$= \langle\Phi_a|H_a|e^{\hat{T}_a}\Phi_a\rangle \langle\Phi_b|e^{\hat{T}_b}\Phi_b\rangle + \langle\Phi_a|e^{\hat{T}_a}\Phi_a\rangle \langle\Phi_b|H_b|e^{\hat{T}_b}\Phi_b\rangle \quad (61)$$

$$= E_a + E_b \quad (62)$$

dove si è ancora sfruttata la normalizzazione intermedia. Si osserva perciò che l'energia è additiva, ovvero che il metodo CC è size consistent. Notare che questo risultato vale per qualsiasi scelta dell'operatore di cluster, qualsiasi sia il suo troncamento. Comunque rimandiamo una dimostrazione più precisa dopo che avremo discusso come risolvere le equazioni che scaturiscono dalla espansione della funzione d'onda in cluster.

4 Costruzione delle equazioni CC generali proiettate

Per determinare le ampiezze CC si cerca di risolvere l'equazione di Schroedinger (per lo stato fondamentale)

$$H |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (63)$$

in cui sostituiamo l'espressione CC per la funzione d'onda

$$H |e^{\hat{T}}\Phi\rangle = E |e^{\hat{T}}\Phi\rangle \quad (64)$$

dove Φ è il singolo determinate di Hartree-Fock. Si è usata la normalizzazione intermedia, dato che si verifica facilmente che

$$\langle\Phi|\Psi\rangle = \langle\Phi|e^{\hat{T}}\Phi\rangle = \langle\Phi|\left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2!}\hat{T}_1^2\right)\Phi\rangle = 1. \quad (65)$$

Consideriamo per adesso il caso di avere incluso tutti i possibili clusters fi al numero di elettroni del sistema. Sottraendo da entrambi i membri $E_0 |e^{\hat{T}}\Phi\rangle$, dove $E_0 = \langle\Phi|H|\Phi\rangle$ è l'energia del metodo Hartree-Fock, si ottiene

$$(H - E_0) |e^{\hat{T}}\Phi\rangle = \varepsilon |e^{\hat{T}}\Phi\rangle \quad (66)$$

che contiene ancora le incognite: l'energia di correlazione ε e le ampiezze t . Moltiplichiamo adesso a sinistra per Φ e facciamo il prodotto bra-ket

$$\langle\Phi|(H - E_0)|e^{\hat{T}}\Phi\rangle = \varepsilon \langle\Phi|e^{\hat{T}}\Phi\rangle \quad (67)$$

Dato che il prodotto scalare del membro di destra vale 1, il risultato è un'espressione per l'energia di correlazione

$$\varepsilon = \langle\Phi|(H - E_0)|e^{\hat{T}}\Phi\rangle \quad (68)$$

Se adesso premoltiplichiamo sempre a sinistra per un determinante singolarmente eccitato Φ_i^a otteniamo

$$\langle\Phi_i^a|(H - E_0)|e^{\hat{T}}\Phi\rangle = \varepsilon t_i^a \quad (69)$$

e continuando con un determinante doppiamente eccitato Φ_{ij}^{ab} e triplamente eccitato Φ_{ijk}^{abc}

$$\langle\Phi_{ij}^{ab}|(H - E_0)|e^{\hat{T}}\Phi\rangle = \varepsilon (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) \quad (70)$$

$$\langle\Phi_{ijk}^{abc}|(H - E_0)|e^{\hat{T}}\Phi\rangle = \varepsilon (t_{ijk}^{abc} + \textit{termini disconnessi}) \quad (71)$$

e così via fino al determinante che contiene il livello massimo di eccitazione, cioè il numero di elettroni. Notare che dalle proiezioni sulle doppie eccitazioni in poi compaiono anche i termini disconnessi, che contengono prodotti di ampiezze. Quindi queste equazioni non sono lineari nelle ampiezze. L'insieme di queste equazioni viene chiamato: **equazioni generali CC proiettate**. Notiamo subito che non sono equazioni variazionali, ma sono equazioni che sarebbero soddisfatte dalla funzione d'onda esatta. Potrebbe sembrare che queste equazioni siano tutte completamente accoppiate, ma ci sono dei troncamenti derivanti dal fatto che l'hamiltoniano contiene interazioni mono- e bi-elettroniche, ma non tri-elettroniche. Per esempio l'espressione dell'energia di correlazione non contiene tutti i possibili clusters connessi e disconnessi

$$\varepsilon = \langle\Phi|(H - E_0) \left(1 + \hat{T} + (1/2!)\hat{T}^2 + (1/3!)\hat{T}^3 + \dots\right)|\Phi\rangle \quad (72)$$

Sfruttando le regole di Slater per gli elementi di matrice si verifica che il temini da \hat{T}^3 compreso in poi non danno contributo, mentre per i termini che scaturiscono \hat{T}^2 contribuisce soltanto \hat{T}_1^2 , per cui l'espressione è

$$\varepsilon = \langle\Phi|(H - E_0) \left(1 + \hat{T} + (1/2!)\hat{T}^2\right)|\Phi\rangle \quad (73)$$

Notiamo anche che il primo termine è nullo $\langle\Phi|(H - E_0)|\Phi\rangle = 0$, il contributo di E_0 è nullo per gli altri termini. Sostituendo $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots$ ed infine considerando il teorema di Brillouin $\langle\Phi|H\hat{T}_1|\Phi\rangle = 0$ si ottiene

$$\varepsilon = \langle\Phi|H \left(\hat{T}_2 + (1/2!)\hat{T}_1^2\right)|\Phi\rangle \quad (74)$$

Perciò solo i clusters a uno e due elettroni contribuiscono all'energia di correlazione e, analogamente al metodo CI, solo le doppie eccitazioni entrano nella formula. Quindi per determinare l'energia di correlazione esatta occorre conoscere soltanto le ampiezze t_i^a e t_{ij}^{ab} . Val la pena ricordare che queste ampiezze sono accoppiate con le ampiezze dei clusters a tre e più elettroni per cui la loro determinazione deve essere effettuata insieme a tutte le altre ampiezze.

In modo simile si procede per la proiezione sui determinanti singolarmente eccitati

$$\left\langle \Phi_i^a | (H - E_0) | e^{\hat{T}} \Phi \right\rangle = \varepsilon t_i^a \quad (75)$$

$$\left\langle \Phi_i^a | (H - E_0) | \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_1^2/2 + \hat{T}_1^3/3! + \hat{T}_2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \hat{T}_3 \right) \Phi \right\rangle = \varepsilon t_i^a \quad (76)$$

in cui l'espansione è stata arrestata fino alle triple eccitazioni, in quanto dalle quadruple comprese in poi gli elementi di matrice risultanti sono nulli. Si vede che in questa equazione compaiono le ampiezze t_i^a e t_{ij}^{ab} e t_{ijk}^{abc} , di cui le prime fino alla terza potenza, per cui si conferma la non linearità delle equazioni proiettate. Si può notare anche che nel membro di destra appare il prodotto dell'energia di correlazione per un'ampiezza e questo accade per tutte le equazioni proiettate.

4.1 Equazioni CCD

Consideriamo adesso il caso semplificato del CCD in cui svilupperemo le equazioni in modo più approfondito. Nel CCD si pone

$$\hat{T} = \hat{T}_2 \quad (77)$$

nell'equazione generale (66), ignorando anche la \hat{T}_1 . Proiettando sullo stato di riferimento

$$\left\langle \Phi | (H - E_0) | \left(1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_2^2/2 + \dots \right) \Phi \right\rangle = \varepsilon \left\langle \Phi | \left(1 + \hat{T}_2 + \dots \right) \Phi \right\rangle \quad (78)$$

si ricava l'espressione dell'energia di correlazione in funzione delle ampiezze a due elettroni

$$\varepsilon = \left\langle \Phi | H \hat{T}_2 | \Phi \right\rangle = \sum_{i < j} \sum_{a < b} \left\langle \Phi | H | \Phi_{ij}^{ab} \right\rangle t_{ij}^{ab} \quad (79)$$

che corrisponde formalmente al caso CID, anche se i c_{ij}^{ab} saranno diversi dai t_{ij}^{ab} , dato che soddisfano equazioni diverse. L'unica proiezione da fare nel caso CCD riguarda le doppie eccitazioni

$$\left\langle \Phi_{ij}^{ab} | (H - E_0) | \left(1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_2^2/2 + \dots \right) \Phi \right\rangle = \varepsilon \left\langle \Phi | \left(1 + \hat{T}_2 + \dots \right) \Phi \right\rangle \quad (80)$$

$$\left\langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi \right\rangle + \left\langle \Phi_{ij}^{ab} | (H - E_0) | \hat{T}_2 \Phi \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \hat{T}_2^2 \Phi \right\rangle = \varepsilon t_{ij}^{ab} \quad (81)$$

Questa equazione include le doppie (termini connessi) e quadruple eccitazioni (termini disconnessi). Ora l'elemento di matrice del termine disconnesso può essere sviluppato esplicitando l'operatore \hat{T}_2^2

$$\frac{1}{2} \left\langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \hat{T}_2^2 \Phi \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| H \sum_{k < l} \sum_{c < d} t_{kl}^{cd} a_c^+ a_k a_d^+ a_l \sum_{m < n} \sum_{e < f} t_{mn}^{ef} a_e^+ a_m a_f^+ a_n \right| \Phi \right\rangle \quad (82)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{k < l} \sum_{c < d} \sum_{m < n} \sum_{e < f} t_{kl}^{cd} t_{mn}^{ef} \left\langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi_{klmn}^{cdef} \right\rangle \quad (83)$$

dove al solito k, l, m, n corrono sugli spin orbitali occupati e c, d, e, f su quelli vuoti nel riferimento Φ . Ora affinché l'elemento di matrice tra la doppia eccitazione e la quadrupla sia non nullo occorre che gli indici della quadrupla contengano tutti gli indici della doppia, altrimenti i due determinanti differirebbero per più di due sostituzioni e l'elemento di matrice sarebbe nullo. Nella quadrupla dunque ci sono soltanto quattro indici liberi (due per gli occupati e due per i vuoti) e quattro vincolati i, j, a, b . Vale sempre il vincolo che nessun indice può essere uguale ad un altro, pena la nullità dello stato risultante. Una quadrupla accettabile sarebbe quella in cui gli indici $kLCD$ sono uguali a $ijab$ e pure un'altra in cui gli indici $mnef$ sono uguali a $ijab$. Per esempio

$$t_{ij}^{ab} t_{mn}^{ef} \left| \Phi_{ijmn}^{abef} \right\rangle \quad \text{oppure} \quad t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd} \left| \Phi_{kl ij}^{cdab} \right\rangle \quad (84)$$

Data l'equivalenza perfetta delle due espressioni sopra possiamo considerarne solo una (per esempio la seconda) ed eliminare il fattore $1/2$ a moltiplicare. Dobbiamo però considerare che esistono anche altre possibilità oltre a quella appena scritta, dato che i due indici liberi degli orbitali vuoti (e anche per quelli occupati) possono essere distribuiti in altri modi nella sequenza dei quattro indici degli orbitali vuoti. Stesso ragionamento vale per gli indici degli orbitali occupati. Perciò l'espressione sopra può essere semplificata includendo questi vincoli

$$\left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| H \right| \hat{T}_2^2 \Phi \right\rangle = \sum_{m < n} \sum_{e < f} \{ t_{ij}^{ab} t_{mn}^{ef} \} \left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| H \right| \Phi_{ijmn}^{abef} \right\rangle \quad (85)$$

in cui le parentesi graffe indicano che tutti possibili prodotti delle ampiezze che contengono gli indici riportati vanno sommate. Non solo, ma bisogna anche tenere conto di un possibile fattore di fase legate alle permutazioni di operatori. Consideriamo alcuni esempi per chiarire meglio questo punto. Notare che la sequenza degli indici nelle ampiezze è univocamente legata alla sequenza degli operatori di creazione e distruzione e perciò alla sequenza di indici nel risultante stato di quadrupla eccitazione.

$$t_{ij}^{ab} t_{mn}^{ef} a_a^+ a_i a_b^+ a_j a_e^+ a_m a_f^+ a_n |\Phi\rangle = t_{ij}^{ab} t_{mn}^{ef} \left| \Phi_{ijmn}^{abef} \right\rangle \quad (86)$$

$$t_{im}^{ab} t_{jn}^{ef} a_a^+ a_i a_b^+ a_m a_e^+ a_j a_f^+ a_n |\Phi\rangle \stackrel{e \leftrightarrow j}{=} -t_{im}^{ab} t_{jn}^{ef} a_a^+ a_i a_b^+ a_m a_j a_e^+ a_f^+ a_n |\Phi\rangle \quad (87)$$

$$= -t_{im}^{ab} t_{jn}^{ef} a_a^+ a_i a_b^+ a_j a_e^+ a_m a_f^+ a_n |\Phi\rangle = -t_{im}^{ab} t_{jn}^{ef} \left| \Phi_{ijmn}^{abef} \right\rangle \quad (88)$$

Nella seconda scelta degli indici la sequenza degli operatori è stata riordinata in modo da contemplare un possibile segno, in altre parole

$$a_a^+ a_i a_b^+ a_j a_e^+ a_m a_f^+ a_n |\Phi\rangle = \left| \Phi_{ijmn}^{abef} \right\rangle \quad (89)$$

$$a_a^+ a_i a_b^+ a_m a_e^+ a_j a_f^+ a_n |\Phi\rangle = - \left| \Phi_{ijmn}^{abef} \right\rangle \quad (90)$$

Potremmo continuare con altri ordinamenti degli indici. Consideriamo il loro numero. Il numero di modi di distribuire i quattro indici i, j, m, n sul prodotto di due ampiezze (gli unici vincoli sono $i < j$ e $m < n$) è quattro

$$ij, mn \quad im, jn \quad in, jm \quad (91)$$

Lo stesso numero si ottiene considerando gli orbitali vuoti

$$ab, ef \quad ae, bf \quad af, be \quad (92)$$

Gli abbinamenti tra coppie di pieni e di vuoti può essere fatto in due modi distinti, ad esempio considerando la prima quadrupletta delle due ultime formule si ottengono $t_{ij}^{ab}t_{mn}^{ef}$ e $t_{mn}^{ab}t_{ij}^{ef}$. In tutto perciò si hanno $3 \times 3 \times 2 = 18$ possibilità, ovvero il numero di modi di realizzare tutte le possibili eccitazioni che conducono allo stato $|\Phi_{ijmn}^{abef}\rangle$ a meno di un segno. Definiamo adesso la seguente quantità

$$U_{ij}^{ab} \bullet_{mn}^{ef} = t_{ij}^{ab}t_{mn}^{ef} - t_{ij}^{eb}t_{mn}^{af} + \text{altri 16 termini} = t_{ij}^{ab}t_{mn}^{ef} + X_{ij}^{ab} \bullet_{mn}^{ef} \quad (93)$$

dove evidentemente il termine X include la somma di 17 termini, ciascuno prodotto di due ampiezze e con il segno opportuno. A questo punto l'equazione CCD (81) è scrivibile come segue

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi \rangle + \sum_{k<l} \sum_{c<d} \langle \Phi_{ij}^{ab} | (H - E_0) | \Phi_{kl}^{cd} \rangle t_{kl}^{cd} + \sum_{k<l} \sum_{c<d} \langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi_{ijkl}^{abcd} \rangle U_{ij}^{ab} \bullet_{kl}^{cd} = \varepsilon t_{ij}^{ab} \quad (94)$$

Nelle sommatorie che riguardano la quadrupla eccitazione, al solito, gli indici devono essere tutti diversi, ma non è necessario scriverlo esplicitamente in quanto la quantità U si annulla in caso contrario. Se adesso scriviamo esplicitamente il termine U secondo la (93) nel termine che contiene la quadrupla eccitazione e consideriamo pure che vale la relazione

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi_{ijkl}^{abcd} \rangle = \langle \Phi | H | \Phi_{kl}^{cd} \rangle \quad (95)$$

si ottiene

$$t_{ij}^{ab} \sum_{k<l} \sum_{c<d} \langle \Phi | H | \Phi_{kl}^{cd} \rangle t_{kl}^{cd} + \sum_{k<l} \sum_{c<d} \langle \Phi | H | \Phi_{kl}^{cd} \rangle X_{ij}^{ab} \bullet_{kl}^{cd} \quad (96)$$

$$t_{ij}^{ab} \varepsilon + \sum_{k<l} \sum_{c<d} \langle \Phi | H | \Phi_{kl}^{cd} \rangle X_{ij}^{ab} \bullet_{kl}^{cd} \quad (97)$$

in cui si è sfruttata la relazione (79) per l'energia di correlazione. Notiamo adesso che il termine nell'energia di correlazione si cancella col membro di destra, per cui l'equazione finale è

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi \rangle + \sum_{k<l} \sum_{c<d} \langle \Phi_{ij}^{ab} | (H - E_0) | \Phi_{kl}^{cd} \rangle t_{kl}^{cd} + \sum_{k<l} \sum_{c<d} \langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi_{ijkl}^{abcd} \rangle X_{ij}^{ab} \bullet_{kl}^{cd} = 0 \quad (98)$$

che deve valere per tutte le coppie $i < j$ e $a < b$. Essa presenta il non indifferente vantaggio di non contenere più l'energia di correlazione. Quindi con questi passaggi siamo riusciti a disaccoppiare le equazioni nell'energia di correlazione e nelle ampiezze. Quest'ultima equazione non è lineare nelle ampiezze (quadratica) ma si potrebbe verificare che è estensiva nell'energia.

5 Soluzione CC variazionale?

L'energia di correlazione CC è determinata da una formula asimmetrica

$$\varepsilon = \langle \Phi | (H - E_0) | \Psi \rangle = \langle \Phi | (H - E_0) | e^{\hat{T}} \Phi \rangle \quad (99)$$

che non si presta ad ottenere equazioni variazionali, in cui l'energia viene ottenuta come il valore di aspettazione dell'hamiltoniano. Le ampiezze, come abbiamo visto, sono determinate

risolvendo le equazioni proiettate per cui non hanno nessun riferimento ai metodi variazionali, per cui non sono parametri variazionali. Per sfruttare il teorema variazionale dovremmo scrivere

$$E_{esatta} \leq E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\langle e^{\hat{T}} \Phi | H | e^{\hat{T}} \Phi \rangle}{\langle e^{\hat{T}} \Phi | e^{\hat{T}} \Phi \rangle} = \frac{\langle \Phi | e^{\hat{T}^+} H e^{\hat{T}} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | e^{\hat{T}^+} e^{\hat{T}} | \Phi \rangle} \quad (100)$$

Si può verificare che l'operatore $e^{\hat{T}^+} H e^{\hat{T}}$ è correttamente hermitiano per cui il valore di aspettazione dell'energia è scritto correttamente. Tuttavia sappiamo che l'operatore esponenziale non è unitario (tra l'altro cambia la norma della funzione d'onda) per cui $T^+ \neq -T$ e, di conseguenza, $e^{\hat{T}^+} \neq e^{-\hat{T}}$. Inoltre $[\hat{T}^+, \hat{T}] \neq 0$. Quindi l'operatore $e^{\hat{T}^+} H e^{\hat{T}}$ non si presta ad una espansione BCH. Dato che gli operatori di cluster sono operatori di eccitazione, i corrispondenti operatori aggiunti sono operatori di de-eccitazione nel senso che applicati ad un determinante eccitato possono dar luogo allo stato di riferimento Φ . Vediamo per esempio l'operatore di cluster ad un elettrone

$$\hat{T}_1 = \sum_i \hat{t}_i = \sum_{ia} t_i^a a_a^+ a_i \quad (101)$$

$$\hat{T}_1^+ = \sum_i \hat{t}_i^+ = \sum_{ia} t_i^a a_i^+ a_a \quad (102)$$

Se consideriamo il caso più semplice, il denominatore della eq. (100) otteniamo

$$\langle \Phi | e^{\hat{T}_1^+} e^{\hat{T}_1} | \Phi \rangle = \left\langle \Phi \left| \left(1 + T_1^+ + \frac{1}{2} T_1^{2+} + \dots \right) \left(1 + T_1 + \frac{1}{2} T_1^2 + \dots \right) \right| \Phi \right\rangle \quad (103)$$

in cui, ignorando per il momento i termini disconnessi, si ottiene

$$\langle \Phi | e^{\hat{T}_1^+} e^{\hat{T}_1} | \Phi \rangle = \langle \Phi | (1 + T_1^+) (1 + T_1) | \Phi \rangle \quad (104)$$

$$= \langle \Phi | 1 + T_1^+ + T_1 + T_1^+ T_1 | \Phi \rangle \quad (105)$$

$$= 1 + \langle \Phi | T_1^+ T_1 | \Phi \rangle \quad (106)$$

$$= 1 + \sum_{ia} \sum_{jb} t_i^a t_j^b \langle \Phi | i^+ a b^+ j | \Phi \rangle \quad (107)$$

$$= 1 + \sum_{ia} \sum_{jb} t_i^a t_j^b \langle a^+ i \Phi | b^+ j | \Phi \rangle \quad (108)$$

$$= 1 + \sum_{ia} (t_i^a)^2 \quad (109)$$

che coinvolge tutti le ampiezze. Ma il problema nasce dai termini disconnessi. Consideriamo per esempio

$$\langle \Phi | T_1^+ T_1^+ T_2 | \Phi \rangle = \sum_{ia} \sum_{jb} t_i^a t_j^b t_{ij}^{ab} \quad (110)$$

che coinvolge prodotti di ampiezze. Il numeratore della (100) sarà ancora più complicato, per cui di fatto, questo approccio diventa computazionalmente molto pesante. Il problema è che non ci sono troncamenti, differentemente dalle equazioni proiettate. Per questo motivo la tecnica basata sul teorema variazionale è computazionalmente proibitiva e non viene di fatto usata.

6 Equazioni CC con espansione BCH

Un modo un poco diverso di risolvere le equazioni CC consiste nel moltiplicare l'equazione di Schroedinger (66) per l'operatore $e^{-\hat{T}}$, ottenendo

$$e^{-\hat{T}} (H - E_0) \left| e^{\hat{T}} \Phi \right\rangle = \varepsilon e^{-\hat{T}} \left| e^{\hat{T}} \Phi \right\rangle \quad (111)$$

Notare che \hat{T} non è un operatore anti-hermitiano per cui $T^+ \neq -T$, con la conseguenza che l'operatore $e^{-\hat{T}} (H - E_0) e^{\hat{T}}$ non è hermitiano. Un vantaggio immediato si ottiene notando che nel membro di destra gli operatori esponenziali sono uno l'inverso dell'altro per cui si cancellano

$$e^{-\hat{T}} (H - E_0) \left| e^{\hat{T}} \Phi \right\rangle = \varepsilon \left| \Phi \right\rangle \quad (112)$$

e si ha il vantaggio di eliminare l'operatore esponenziale dal membro di destra. L'energia di correlazione si ottiene come nel caso precedente facendo il prodotto scalare con lo stato di riferimento

$$\varepsilon = \left\langle \Phi \left| e^{-\hat{T}} (H - E_0) e^{\hat{T}} \right| \Phi \right\rangle \quad (113)$$

ottenendo una espressione formalmente diversa da quella ottenuta nel trattamento precedente (68). La differenza è però solo apparente in quanto se consideriamo nei dettagli l'effetto dell'operatore $e^{-\hat{T}}$ direttamente sulla funzione bra, otteniamo

$$\varepsilon = \left\langle e^{-\hat{T}^+} \Phi \left| (H - E_0) e^{\hat{T}} \right| \Phi \right\rangle \quad (114)$$

$$= \left\langle \left(1 - \hat{T}^+ + \hat{T}^{+2}/2! - \hat{T}^{+3}/3! + \dots \right) \Phi \left| (H - E_0) e^{\hat{T}} \right| \Phi \right\rangle \quad (115)$$

Si verifica che $\hat{T}^+ |\Phi\rangle = 0$, qualunque sia il numero di elettroni contemplato, dato che \hat{T}^+ include operatori di distruzione sugli spin orbitali vuoti di $|\Phi\rangle$ e di creazione sugli spin orbitali occupati in $|\Phi\rangle$. Perciò della espansione in serie di $e^{-\hat{T}^+} \Phi$ sopravvive solo il termine di potenza zero, ovvero $e^{-\hat{T}^+} |\Phi\rangle = |\Phi\rangle$, e il risultato è

$$\varepsilon = \left\langle \Phi \left| (H - E_0) e^{\hat{T}} \right| \Phi \right\rangle = \left\langle \Phi \left| H \left(\hat{T}_2 + \hat{T}_1^2/2 \right) \right| \Phi \right\rangle \quad (116)$$

del tutto identico alla espressione (68).

Operando come nel caso precedente le soluzioni CC sono ottenute mediante proiezione dell'equazione di Schroedinger sui determinanti di singola, doppia, ... sostituzione rispetto al riferimento.

$$\left\langle \Phi_i^a \left| e^{-\hat{T}} (H - E_0) e^{\hat{T}} \right| \Phi \right\rangle = 0 \quad (117)$$

$$\left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| e^{-\hat{T}} (H - E_0) e^{\hat{T}} \right| \Phi \right\rangle = 0 \quad (118)$$

e così via. Un primo vantaggio da rilevare è che le equazioni sopra contengono solo le ampiezze, ma non l'energia di correlazione. Le equazioni per le ampiezze sono perciò disaccoppiate dalla ε . In pratica si risolvono le equazioni proiettate e si usano le ampiezze così ottenute per calcolare l'energia di correlazione.

Ci possiamo chiedere quale è la differenza tra risolvere le equazioni proiettate appena scritte e quelle scritte precedentemente (senza premoltiplicare per $e^{-\hat{T}}$). Per questo consideriamo come esempio la proiezione sui determinanti doppiamente eccitati e portiamo l'operatore esponenziale di sinistra ad agire direttamente sul bra

$$\left\langle e^{-\hat{T}^+} \Phi_{ij}^{ab} \right| = \left\langle \left(1 - \hat{T}_1^+ - \hat{T}_2^+ + \hat{T}_1^{+2}/2 + \dots \right) \Phi_{ij}^{ab} \right| \quad (119)$$

Il primo termine lascia inalterato il determinante doppiamente eccitato. Consideriamo adesso l'azione dell'operatore di cluster a un elettrone. Ricordando che l'aggiunto agisce come un de-eccitatore rimarranno solo i termini che contengono un indice uguale a i oppure j e l'altro indice uguale a a oppure b . Le possibilità sono quattro

$$\left\langle \hat{T}_1^+ \Phi_{ij}^{ab} \right| = \sum_{kc} t_k^c \left\langle k^+ c a^+ i b^+ j \Phi \right| \quad (120)$$

$$= \left\langle t_i^a i^+ a a^+ i b^+ j \Phi + t_j^b j^+ b a^+ i b^+ j \Phi + t_i^b i^+ b a^+ i b^+ j \Phi + t_j^a j^+ a a^+ i b^+ j \Phi \right| \quad (121)$$

$$= \left\langle t_i^a b^+ j \Phi + t_j^b a^+ i \Phi - t_i^b a^+ j \Phi - t_j^a b^+ i \Phi \right| \quad (122)$$

$$= \left\langle t_i^a \Phi_j^b + t_j^b \Phi_i^a - t_i^b a^+ j \Phi_j^a - t_j^a \Phi_i^b \right| \quad (123)$$

Se consideriamo i cluster a due elettroni con analoghi ragionamenti si arriva al risultato

$$\left\langle \left(\hat{T}_1^{+2}/2 - \hat{T}_2^+ \right) \Phi_{ij}^{ab} \right| = \sum_{klcd} \left(t_{ij}^{ab} - t_i^a t_j^b + t_i^b t_j^a \right) \langle \Phi | \quad (124)$$

Queste ultime derivazioni ci mostrano che la proiezione su un determinante di Slater in effetti produce una proiezione su una combinazione lineare di determinanti con le ampiezze.

Il modo di risolvere le equazioni proiettate CC (117,118) risultanti consiste nell'esprimere l'operatore $e^{-\hat{T}} (H - E_0) e^{\hat{T}}$ sfruttando l'espansione BCH nel modo seguente

$$e^{-\hat{T}} (H - E_0) e^{\hat{T}} = H - E_0 + [H, \hat{T}] + \frac{1}{2} [[H, \hat{T}], \hat{T}] + \dots \quad (125)$$

L'espansione in generale è infinita, ma si dimostrerà che in effetti contiene un numero infinito di termini non nulli. Sappiamo che gli operatori di cluster commutano tra di loro, giusto perché ognuno contiene distruttori sugli spin orbitali occupati (nel riferimento) e creatori negli spin orbitali vuoti, $[\hat{T}_n, \hat{T}_m] = 0$. Ora invece l'hamiltoniano monoelettronico h_1 ha pure una doppia somma (come gli operatori di cluster ad un elettrone) ma con indici che corrono su tutti gli spin orbitali, per cui in generale si avrà che $[h_1, \hat{T}_m] \neq 0$ come pure $[h_2, \hat{T}_m] \neq 0$ e perciò $[H, \hat{T}] \neq 0$. Vediamo nel dettaglio (per esempio usiamo \hat{T}_1 anche se i risultati valgono per gli altri operatori di cluster)

$$[h_1, \hat{t}_i^a] = \sum_{rs} h_{rs} (r^+ s a^+ i - a^+ i r^+ s) = \sum_{rs} h_{rs} (r^+ (\delta_{as} - a^+ s) i - a^+ (\delta_{ri} - r^+ i) s) \quad (126)$$

$$= \sum_r h_{ra} r^+ i - \sum_s h_{is} a^+ s \quad (127)$$

Perciò si verifica che una singola commutazione conduce a sequenze di operatori di rango inferiore, ma soprattutto, a singole sommatorie su un solo indice libero. Continuando

$$[[h_1, \hat{t}_i^a], \hat{t}_j^b] = \sum_r h_{ra} [r^+i, b^+j] - \sum_r h_{ir} [a^+r, b^+j] \quad (128)$$

$$= \sum_r h_{ra} (-\delta_{jr} b^+i) - \sum_r h_{ir} \delta_{rb} a^+j \quad (129)$$

$$= h_{ja} b^+i - h_{ib} a^+j \quad (130)$$

Si ottiene che il secondo commutatore non contiene indici liberi, ma solo operatori di eccitazione, giusto come quelli degli operatori di cluster. La conseguenza è che il terzo commutatore con un ulteriore operatore di cluster è nullo. Quindi, per quanto riguarda la parte mono-elettronica dell'hamiltoniano, la serie BCH termina al secondo ordine. Per la parte bi-elettronica dell'hamiltoniano si ha che h_2 contiene 4 indici liberi, $[h_2, \hat{T}_m]$ contiene 3 indici liberi, e così via fino a che il quadruplo commutatore non contiene alcun indice libero. Il quinto commutatore sarà perciò sempre nullo. La conclusione finale è che la espansione BCH non è in effetti infinita, ma si arresta al quarto ordine (quadruplo commutatore). Questo risultato è di grande importanza perché rende molto più agevole la implementazione pratica della tecnica CC usando la pre-moltiplicazione dell'operatore $e^{-\hat{T}}$. Esso equivale grosso modo al troncamento che è stato discusso per le equazioni CC nel metodo in cui si proiettano le equazioni originali. Di fatto questo metodo (e non il precedente) è correntemente usato per i calcoli effettivi CC.

6.1 Equazioni CCD con espansione BCH

Come abbiamo fatto con le equazioni originali, vediamo adesso il caso semplificato del CCD usando le equazioni modificate e l'espansione BCH. Partiamo dall'energia di correlazione

$$\varepsilon = \left\langle \Phi \left| H - E_0 + [H, \hat{T}_2] + \frac{1}{2} [[H, \hat{T}_2], \hat{T}_2] + \frac{1}{3!} [[[[H, \hat{T}_2], \hat{T}_2], \hat{T}_2] + \dots \right| \Phi \right\rangle \quad (131)$$

$$= \left\langle \Phi \left| H\hat{T}_2 - \hat{T}_2H + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2H - \hat{T}_2H\hat{T}_2 + \frac{1}{2}H\hat{T}_2^2 + \dots \right| \Phi \right\rangle \quad (132)$$

$$= \left\langle \Phi \left| H\hat{T}_2 \right| \Phi \right\rangle \quad (133)$$

dove si sono sfruttate le seguenti relazioni: $\langle \Phi | H - E_0 | \Phi \rangle = 0$, $\langle \Phi | \hat{T}_2 \hat{O} | \Phi \rangle = \langle \hat{T}_2^+ \Phi | \hat{O} | \Phi \rangle = 0$, $\langle \Phi | \frac{1}{2} H \hat{T}_2^2 | \Phi \rangle = 0$ per le regole di Slater. L'espressione per l'energia di correlazione è ancora identica al caso CI ed al caso del CCD trattato senza modificare l'equazione di Schroedinger. Per le ampiezze l'unica proiezione va eseguite sui determinati di doppia sostituzione

$$\left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| H - E_0 + [H, \hat{T}_2] + \frac{1}{2} [[H, \hat{T}_2], \hat{T}_2] + \frac{1}{3!} [\dots] + \dots \right| \Phi \right\rangle = 0 \quad (134)$$

Come vedremo meglio dai dettagli degli sviluppi successivi, i termini derivanti dal triplo commutatore si annullano per cui si ottiene

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | H | \Phi \rangle + \langle \Phi_{ij}^{ab} | H \hat{T}_2 | \Phi \rangle - \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{T}_2 H | \Phi \rangle \quad (135)$$

$$+ \left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 H - \hat{T}_2 H \hat{T}_2 + \frac{1}{2} H \hat{T}_2^2 + \dots \right| \Phi \right\rangle = 0 \quad (136)$$

Notiamo poi che il termine

$$\left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| \hat{T}_2^2 H \right| \Phi \right\rangle = \left\langle \hat{T}_2^+ \Phi_{ij}^{ab} \left| \hat{T}_2 H \right| \Phi \right\rangle = t_{ij}^{ab} \left\langle \Phi \left| \hat{T}_2 H \right| \Phi \right\rangle = t_{ij}^{ab} \left\langle \hat{T}_2^+ \Phi \left| H \right| \Phi \right\rangle = 0 \quad (137)$$

poiché \hat{T}_2^{2+} è un de-eccitatore di quadrupla eccitazione, che si annulla quando agisce su un determinante doppiamente eccitato. Inoltre

$$\left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| \hat{T}_2 H \right| \Phi \right\rangle = t_{ij}^{ab} \langle \Phi \left| H \right| \Phi \rangle = E_0 t_{ij}^{ab} \quad (138)$$

che può essere scritto anche come

$$E_0 t_{ij}^{ab} = E_0 \left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| \hat{T}_2 \right| \Phi \right\rangle \quad (139)$$

per cui riunendo insieme il secondo e terzo termine si ottiene

$$\left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| H \hat{T}_2 \right| \Phi \right\rangle - \left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| \hat{T}_2 H \right| \Phi \right\rangle = \left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| (H - E_0) \hat{T}_2 \right| \Phi \right\rangle \quad (140)$$

Sviluppando poi il termine con due operatori di cluster

$$\left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| \hat{T}_2 H \hat{T}_2 \right| \Phi \right\rangle = \left\langle \hat{T}_2^+ \Phi_{ij}^{ab} \left| H \hat{T}_2 \right| \Phi \right\rangle = t_{ij}^{ab} \left\langle \Phi \left| H \hat{T}_2 \right| \Phi \right\rangle = t_{ij}^{ab} \varepsilon \quad (141)$$

L'equazione CCD allora diventa

$$\left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| H \right| \Phi \right\rangle + \left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| (H - E_0) \hat{T}_2 \right| \Phi \right\rangle - t_{ij}^{ab} \varepsilon + \frac{1}{2} \left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| H \hat{T}_2^2 \right| \Phi \right\rangle = 0 \quad (142)$$

che è esattamente uguale alla (81) ottenuta col metodo delle proiezioni senza premoltiplicare per l'operatore $e^{-\hat{T}}$. Quindi deduciamo che le equazioni CCD sono le stesse in entrambi i metodi usati.

6.2 Estensività delle soluzioni con espansione BCH

Si dimostrerà adesso che l'energia ottenuta risolvendo le equazioni CC secondo questo ultimo metodo è rigorosamente estensiva. L'energia di correlazione è

$$\varepsilon = \left\langle \Phi \left| e^{-\hat{T}} (H - E_0) e^{\hat{T}} \right| \Phi \right\rangle \quad (143)$$

Per due sottosistemi non interagenti a e b questa equazione diventa

$$\varepsilon = \left\langle \Phi_a \Phi_b \left| e^{-\hat{T}_a - \hat{T}_b} (H_a - E_{0a} + H_b - E_{0b}) e^{\hat{T}_a + \hat{T}_b} \right| \Phi_a \Phi_b \right\rangle \quad (144)$$

$$= \left\langle \Phi_a \Phi_b \left| e^{-\hat{T}_a - \hat{T}_b} (H_a - E_{0a}) e^{\hat{T}_a + \hat{T}_b} \right| \Phi_a \Phi_b \right\rangle + a \iff b \quad (145)$$

e poiché $[H_a, \hat{T}_b] = 0$ (dato che operano in spazi diversi) si ottiene

$$\varepsilon = \left\langle \Phi_a \Phi_b \left| e^{-\hat{T}_a} (H_a - E_{0a}) e^{-\hat{T}_b} e^{\hat{T}_a + \hat{T}_b} \right| \Phi_a \Phi_b \right\rangle + a \iff b \quad (146)$$

$$= \left\langle \Phi_a \Phi_b \left| e^{-\hat{T}_a} (H_a - E_{0a}) e^{\hat{T}_a} \right| \Phi_a \Phi_b \right\rangle + a \iff b \quad (147)$$

$$= \left\langle \Phi_a \left| e^{-\hat{T}_a} (H_a - E_{0a}) e^{\hat{T}_a} \right| \Phi_a \right\rangle \langle \Phi_b \left| \Phi_b \right\rangle + a \iff b \quad (148)$$

$$= \varepsilon_a + \varepsilon_b \quad (149)$$

che dimostra la size consistency del metodo.

7 Il metodo CCSD(T)

Il metodo CC comunemente identificato dalla sigla CCSD(T) sembra essere al momento il migliore compromesso tra accuratezza e costo computazionale. I metodi CCSD e CCSDT scalano rispettivamente col numero di elettroni N come N^6 e N^7 , mentre il metodo CCSD(T) scala in modo intermedio come N^7 . Il metodo CCSDT è proibitivo e si può applicare solo per molecole di modeste dimensioni, mentre il CCSD(T) è più economico ed è diventato il calcolo di riferimento più usato di questi tempi.

Il metodo CCSD(T) si basa su una correzione perturbativa a posteriori dell'energia CCSD di cui si sfruttano le ampiezze. Più precisamente le correzioni sono due

- una correzione energetica al 4° ordine perturbativo in cui le ampiezze delle triple eccitazioni (non considerate nel CCSD) vengono stimate dalle ampiezze dei cluster a due e un elettrone.
- una correzione al 5° ordine perturbativo che accoppia le triple e singole eccitazioni.

L'accuratezza stimata di questo metodo è piuttosto alta sia per l'energia e che per altre proprietà molecolari

Energia di legame	0.5 kcal/mol
Potenziali di ionizzazione e affinità elettroniche	0.5 kcal/mol
lunghezze di legame	$5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$
frequenze vibrazionali	5 cm^{-1}

Come quasi tutti i metodi post Hartree-Fock a singolo riferimento, anche CCSD(T) soffre quando un singolo determinante, anche se il migliore, non descrive bene la vera funzione d'onda, cioè il sistema contiene una alta energia di correlazione statica (dissociazione molecolare, presenza di determinanti quasi degeneri).