

Tudományos Diákköri Dolgozat

Margócsy Ádám

**Az általánosított Wick-tétel alkalmazása egy geminál alapú
CCD módszer fejlesztésében**

Témavezető:

Szabados Ágnes

egyetemi docens

ELTE TTK, Kémiai Intézet, Szervetlen Kémiai Tanszék
Elméleti Kémiai Laboratórium



Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar
Budapest, 2016

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Szabados Ágnesnek a hihetetlen mennyiségű segítséget és törődést, amit a munkám során kaptam és kapok tőle, illetve, hogy mindig fordulhattam hozzá a kérdéseimmel, ha nem értettem valamit (ami gyakran előfordult...).

Szeretném ezen kívül megköszönni az Elméleti Kémiai Laboratóriumban mindenki segítségét.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés, jelölések	5
2. Elméleti alapok, irodalmi előzmények	7
2.1. A SR módszerek hibái	7
2.2. SR alapú korrelációs módszerek	7
2.2.1. Ring-CCD	8
2.2.2. RPA	11
2.2.3. A ring-CCD és a RPA ekvivalenciája	12
2.3. Egy speciális MR módszer: a geminál elmélet alapjai	12
2.3.1. Az általános geminál hullámfüggvény	12
2.3.2. Az APSG hullámfüggvény	13
2.3.3. APSG alapú korrelációs módszerek	14
3. A MR általánosításhoz szükséges eszközök	15
3.1. Az általánosított normálrendezés	15
3.2. Az általánosított Wick-tétel	16
3.3. A pályák sorrendje	17
4. Egy APSG-alapú ring-CCD módszer fejlesztése	19
4.1. Az amplitudó egyenlet formális levezetése	19
4.2. A ring közelítés általánosítása	21
4.2.1. A ring-közelítés módja a MR esetben	22
4.2.2. Példák	23
4.3. A levezetések folytatása Python-ban	24
4.4. További tervek	25

1. fejezet

Bevezetés, jelölések

Jelen dolgozatban egy geminál alapú korrelációs módszer fejlesztését mutatjuk be. Az elméleti alapok összefoglalása után a kutatáshoz használt (szintén elméleti) eszközök ismertetése következik. Ezután beszámolunk a kutatás jelenlegi állásáról az eddig levezetett egyenletekkel és a munkához írt program leírásával. Az elmélet kiindulópontja az [1]-ben bemutatott többdeterminánsos Coupled-Cluster formalizmus. Erre építve mutatjuk be a saját munkánkat, az ún. ring közelítés egy lehetséges általánosítását, valamint a levezetések segítésére írt programot. Végül ismertetjük a kutatás rövid- és hosszútávú terveit.

A dolgozatban végig másodkvantált formalizmust [2] és tenzorjelöléseket alkalmazunk. Utóbbi azt jelenti, hogy megkülönböztetünk felső indexes ("kontravariáns") és alsó indexes ("kovariáns") mennyiségeket. Ilyen módon például az i -edik pályára keltő operátort a^i -ként, az i -edik pályáról eltüntető operátort a_i -ként jelöljük. Mivel minden számolás euklideszi metrikán történik, az így definiált egyindexes mennyiségek csak egy adjungálás/komplex konjugálás erejéig különböznek egymástól:

$$v_i = (v^i)^\dagger. \quad (1.1)$$

A tenzorjelölések kapcsán meg kell jegyezni, hogy a dolgozatban nem használunk semmilyen implicit összegzési konvenciót.

2. fejezet

Elméleti alapok, irodalmi előzmények

2.1. A SR módszerek hibái

Az egy referenci függvényt használó ("single-reference"; SR) kvantumkémiai módszerek jellemzője, hogy a hullámfüggvény egy Slater-determinánsból épül fel:

$$|HF\rangle = \prod_{\mu} a^{\mu} |\emptyset\rangle, \quad (2.1)$$

ahol $|\emptyset\rangle$ a Fock-vákuum. A SR módszerek általában jól írják le az atomok és molekulák alapállapotú elektronszerkezetét az egyensúlyi magkonfiguráció közelében. Gerjesztett állapotok vagy egyensúlytól távoli geometriák esetében azonban gyakran hibás eredményeket adnak. Erre a legegyszerűbb példa az alapállapotú H_2 molekula kötésdisszociációja [3]. A térbeli pályákon megszorított (Restricted) Hartree-Fock hullámfüggvény:

$$|RHF\rangle = \phi^{g\beta} \phi^{g\alpha} |\emptyset\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \left(\underbrace{\chi^{1\beta} \chi^{1\alpha} + \chi^{2\beta} \chi^{2\alpha}}_{\text{ionos}} + \underbrace{\chi^{1\beta} \chi^{2\alpha} + \chi^{2\beta} \chi^{1\alpha}}_{\text{kovalens}} \right) |\emptyset\rangle, \quad (2.2)$$

ahol felhasználtuk a $\phi^{g\sigma}$ molekulapálya kifejtését:

$$\phi^{g\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\chi^{1\sigma} + \chi^{2\sigma}). \quad (2.3)$$

$\chi^{i\sigma}$ az i térbeli- és σ spinindexszel rendelkező atompálya, S pedig az átfedési integrál. A hullámfüggvényben a kovalens Heitler-London típusú rész mellett láthatóan minden magtávolságon megmarad az ionos járuléka, ami túl magas disszociációs energiához és kvalitatíve helytelen disszociációs állapothoz vezet.

A SR módszerek fenti gyengeségei miatt különösen fontos a többdeterminánsos referenci függvényt használó ("multi-reference"; MR) módszerek fejlesztése.

2.2. SR alapú korrelációs módszerek

A későbbiek megértése céljából először két SR alapú korrelációs módszert ismertetünk.

2.2.1. Ring-CCD

A CCD [4] (Coupled-Cluster Doubles) módszerben a hullámfüggvényt exponenciális alakban parametrizáljuk:

$$|\Phi\rangle = e^{T_2} |HF\rangle, \quad (2.4)$$

ahol $|HF\rangle$ a Hartree-Fock hullámfüggvény. A T_2 amplitudó operátorban csak kétszeres gerjesztéseket engedünk meg:

$$T_2 = \frac{1}{4} \sum_{i,j,a,b} t_{ba}^{ji} a_{ij}^{ab}. \quad (2.5)$$

ahol a_{ij}^{ab} az kétrészecske gerjesztések operátora:

$$a_{ij}^{ab} = a^a a^b a_j a_i. \quad (2.6)$$

Az i, j (k, l, \dots) indexek az összes betöltött (*occ*), az a, b (c, d, \dots) indexek az összes virtuális (*virt*) spinpályán futnak végig, az egyes kétrészecske gerjesztések a t_{ba}^{ji} amplitudók szerint különböző súllyal járulnak hozzá a korrelált állapot felépítéséhez.

A kettőspontok az operátor ún. normálrendezését jelölik [4] (ez a jelölés inkább a részecskefizikai szakirodalomban elterjedt, lásd pl. [5]). A normálrendezés során az operátorok sorrendjét úgy alakítjuk (a felcserélési törvények figyelembevételével), hogy jobb oldalon álljon minden olyan operátor, ami a hullámfüggvényt nullává képes tenni (az előjelet a permutáció paritása határozza meg). Ebből következik, hogy egy tetszőleges normálrendezett operátor (egyelőre SR függvénnyel vett) várható értéke mindig eltűnik:

$$\langle HF | : A : | HF \rangle = 0. \quad (2.7)$$

A T_2 operátor normálrendezésének a MR általánosításnál lesz fontos szerepe. Az *occ-virt* szeparáció miatt a T_2 -beli egy- és kétrészecske gerjesztő operátort SR esetben a normálrendezés változatlanul hagyja:

$$: a_i^a :=: a^a a_i := a^a a_i = a_i^a \quad (2.8)$$

és

$$: a_{ij}^{ab} :=: a^a a^b a_j a_i := a^a a^b a_j a_i = a_{ij}^{ab}. \quad (2.9)$$

Praktikus a Hamilton-operátort is normálrendezett alakra hozni:

$$H = \sum_{p,q} h_p^q a_q^p + \frac{1}{4} \sum_{p,q,r,s} \tilde{v}_{rp}^{sq} a_{qs}^{pr} = \quad (2.10)$$

$$= \langle HF | H | HF \rangle + \sum_{p,q} f_p^q : a_q^p : + \frac{1}{4} \sum_{p,q,r,s} \tilde{v}_{rp}^{sq} : a_{qs}^{pr} := E^{HF} + : H : . \quad (2.11)$$

A fentiekben f_p^q a Fock-mátrix eleme (SR esetben diagonális):

$$f_p^q = h_p^q + \sum_r \tilde{v}_{pr}^{qr} n^r, \quad (2.12)$$

ahol h_p^q az egyelektron integrál, n^r a betöltési szám, \tilde{v}_{rp}^{sq} pedig az "1-2-1-2" konvenció szerinti antiszimmetrizált kételektron integrál:

$$\tilde{v}_{rp}^{sq} = v_{rp}^{sq} - v_{rp}^{qs}, \quad (2.13)$$

és

$$v_{rp}^{sq} = \sum_{\sigma} \int d^3r \sum_{\sigma'} \int d^3r' \frac{\phi^s(\mathbf{r}, \sigma) \phi^q(\mathbf{r}', \sigma') \phi_r(\mathbf{r}, \sigma) \phi_p(\mathbf{r}', \sigma')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.14)$$

Ebből látszik, hogy ha a ΔE korrelációs energiát a

$$E^{HF} = \langle HF | H | HF \rangle \quad (2.15)$$

Hartree-Fock energiától való eltérésként definiáljuk, akkor a normálrendezett Hamilton-operátorra a korrelációs energia operátoraként tekinthetünk.

(2.4)-et és (2.11)-et behelyettesítve a Schrödinger-egyenletbe a következőt kapjuk:

$$: H : e^{:T_2:} | HF \rangle = \Delta E e^{:T_2:} | HF \rangle. \quad (2.16)$$

Célszerű (2.4)-ben az exponenciális operátort Taylor-sorba fejteni:

$$e^{:T_2:} = 1 + : T_2 : + \frac{1}{2} : T_2 :^2 + \dots = 1 + : T_2 : + \frac{1}{2} : T_2^2 : + \dots \quad (2.17)$$

Ezt behelyettesítve (2.16)-ba, az egyenlet balról $\langle HF |$ -val való skaláris szorzása és (2.7) kihasználása után

$$\langle HF | : H_2 :: T_2 : | HF \rangle = \Delta E \quad (2.18)$$

marad, ahol $: H_2 :$ a kételektron része $: H :$ -nak. Ahhoz, hogy megkapjuk a korrelációs energia képletét, ki kell számítani (2.18) bal oldalán a normálrendezett operátorok szorzatának várható értékét. Ez a Wick-tétel segítségével végezhető el. A (SR esetre vonatkoztatott) Wick-tétel a felcserélési törvények szisztematikus alkalmazásának a következménye, és a normálrendezett operátorok szorzatának egy felbontását adja meg: meg kell keresni az összes lehetséges (akárhány-szoros) párosítást a szorzat különböző elemeinek felső és alsó indexei között. Mindegyik párosítás (kontrakció) egy kétindexes mennyiséget hoz létre: egy

$$\overline{a^p \dots a_q} = \gamma_q^p = \delta_q^p n^p \quad (2.19)$$

egyrészecske sűrűségmátrix elemet (γ_q^p), vagy egy

$$\overline{a_q \dots a^p} = \eta_q^p = \delta_q^p (1 - n_q) = \delta_q^p \bar{n}_q \quad (2.20)$$

egyrészecske lyuksűrűségmátrix elemet (η_q^p ; \bar{n}_q a lyukbetöltési szám). A kontrakciók megszorzódnak a kontrahálatlan indexekből összeálló "maradék" normálrendezett operátorral. A várható értékhez emiatt (2.7) alapján csak a teljesen kontrahált tagok adnak járulékot. Mindezt (2.18)-ra alkalmazva:

$$\Delta E = \frac{1}{16} \sum_{p,q,r,s} \sum_{k,l,c,d} \tilde{v}_{rp}^{sq} t_{dc}^{lk} ((\gamma_k^p \gamma_l^r - \gamma_l^p \gamma_k^r)(\eta_q^c \eta_s^d - \eta_s^c \eta_q^d)) = \frac{1}{4} \sum_{k,l,c,d} \tilde{v}_{lk}^{dc} t_{cd}^{kl} n^k n^l \bar{n}_c \bar{n}_d, \quad (2.21)$$

ahol kihasználtuk a spinpályákkal kifejezett amplitudó (Pauli-elvből eredő) antiszimetriáját:

$$t_{dc}^{lk} = -t_{cd}^{lk} = -t_{dc}^{kl} = t_{cd}^{kl}. \quad (2.22)$$

Az ismeretlen amplitudók meghatározásához (2.16)-ot balról $\langle HF | a_{dc}^{lk}$ -vel skalárisan szorozzuk. Így (2.17) és (2.7) felhasználása után a következő egyenletrendszert kapjuk:

$$\langle HF | : a_{dc}^{lk} : (: H_2 : + (: H_1 : + : H_2 :) : T_2 :) | HF \rangle + \frac{1}{2} \langle HF | : a_{dc}^{lk} :: H_2 :: T_2^2 : | HF \rangle' = 0, \quad (2.23)$$

ahol H_1 : az egyelektron része H :-nak. Az aposztrof azt jelöli, hogy az utolsó tagban a

$$\langle HF | : a_{dc}^{lk} :: \overbrace{H_2} \overbrace{T_2 T_2} : | HF \rangle \quad (2.24)$$

típusú, illetve a

$$\langle HF | : a_{dc}^{lk} :: \overbrace{H_2} \overbrace{T_2 T_2} : | HF \rangle \quad (2.25)$$

típusú "energia jellegű" kontrakciókat nem vesszük figyelembe, mivel az egyenlet jobb oldala éppen ezekkel esik ki. (2.24)-ben és (2.25)-ben a kontrakciós vonalak az összes olyan kontrakció együttesét jelölik, ahol a tényezők indexei kizárólag egymás között kontrahálódnak.

A (2.23) amplitudó egyenletben a Wick-tétel alkalmazása után a tagok nagy számának csökkenésére (és a mérettel való jobb skálázódás érdekében) be lehet vezetni az ún. ring közelítést [6] (a név a közelítés eredeti, Feynman-gráfokon alapuló megfogalmazására utal, lásd pl. [7][8]). A közelítés algebrailag a következő módon fogalmazható meg: csak azok a tagok maradnak meg, amelyekben az eredeti felső-alsó indexpárok (ld és kc) "együtt maradnak", hiperindexeket alkotva. A közelítés alkalmazása után (2.23) alakja:

$$\tilde{v}_{dc}^{lk} + (\epsilon^l - \epsilon_d + \epsilon^k - \epsilon_c) t_{dc}^{lk} + \sum_{i,a} (\tilde{v}_{di}^{la} t_{ac}^{ik} + t_{da}^{li} \tilde{v}_{ic}^{ak}) + \sum_{i,j,a,b} t_{da}^{li} \tilde{v}_{ij}^{ab} t_{bc}^{jk} = 0. \quad (2.26)$$

A Fock-mátrix diagonális eleme ϵ^l . Vezessük be a

$$A_{dc}^{lk} = (\epsilon^l - \epsilon_d) \delta_d^k \delta_c^l + \tilde{v}_{dc}^{lk} \quad (2.27)$$

és a

$$B_{dc}^{lk} = \tilde{v}_{dc}^{lk} \quad (2.28)$$

jelöléseket. (2.27)-re, (2.28)-ra és az amplitudóra úgy tekinthetünk, mint két (hiper)indexet tartalmazó mennyiségekre, és így (2.26) egy nemlineáris mátrixegyenlet, az ún. Riccati-egyenlet [9] alakját veszi fel:

$$\mathbf{B} + \mathbf{A}t + t\mathbf{A} + t\mathbf{B}t = \mathbf{0}. \quad (2.29)$$

A (2.21) korrelációs energia ring közelítésben ezekkel a jelölésekkel:

$$\Delta E^{rCCD} = \frac{1}{4} \text{Tr}(\mathbf{B}t) \quad (2.30)$$

2.2.2. RPA

A RPA (Random Phase Approximation) módszert eredetileg gerjesztési energiák számítására fejlesztették ki [7][10], azonban alapállapotú korrelációs energia számítására is alkalmassá tehető [11]. A módszer kiindulási egyenlete az O^\dagger gerjesztő operátor "mozgásegyenlete":

$$[H, O^\dagger] |HF\rangle = \omega O^\dagger |HF\rangle, \quad (2.31)$$

ahol ω a gerjesztési energia. A gerjesztő operátor különlegessége, hogy az egyszeres valódi gerjesztések mellett egyszeres "visszagerjesztéseket" is tartalmaz:

$$O^\dagger = \sum_{i,a} (X_a^i a_i^a + Y_i^a a_a^i), \quad (2.32)$$

ez a tulajdonsága teszi alkalmassá az alapállapotú korreláció leírására. (2.31)-et jobbról/balról egyrészesecske gerjesztéssel szorozva, majd az így kapott két egyenletet kivonva egymásból egy dupla kommutátort tartalmazó egyenletre jutunk, ami $\langle HF|$ -fel való projektálás után egy ω -ra vonatkozó formális mátrix sajátértékegyenlet alakját ölti:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ -\mathbf{B}^\dagger & -\mathbf{A}^\dagger \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{bmatrix} \omega. \quad (2.33)$$

\mathbf{A} és \mathbf{B} (2.33)-beli definíciója megegyezik (2.27)-tel és (2.28)-cal.

A RPA speciális eseteként kezelhető az ún. Tamm-Dancoff közelítés (másik nevén CIS: Configuration Interaction Singles), amiben a gerjesztő operátor csak valódi gerjesztéseket tartalmaz:

$$O^{\dagger CIS} = \sum_{i,a} Z_a^i a_i^a. \quad (2.34)$$

Megmutatható, hogy ez egyenértékű \mathbf{B} azonosan nullának választásával (2.33)-ban. Ekkor a megoldandó egyenlet:

$$\mathbf{A}\mathbf{Z} = \mathbf{Z}\omega^{CIS}. \quad (2.35)$$

Az alapállapotú korrelációs energia a RPA-ból és a CIS-ből számított zérusponthoz tartozó energia (vagyis a korrelált és a korrelálatlan alapállapotú energia) különbségeként adódik:

$$\Delta E^{RPA} = \frac{1}{4} \text{Tr}(\boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\omega}^{CIS}) = \frac{1}{4} \text{Tr}(\boldsymbol{\omega} - \mathbf{A}). \quad (2.36)$$

2.2.3. A ring-CCD és a RPA ekvivalenciája

A ring-CCD és a RPA közötti numerikus egyezés régóta ismert [12]. A két módszer ekvivalenciája a SR esetben analitikusan is igazolható [6]. Szorozzuk (2.33)-at jobbról \mathbf{X} inverzével:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ -\mathbf{B}^\dagger & -\mathbf{A}^\dagger \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{1} \\ \mathbf{t} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{1} \\ \mathbf{t} \end{bmatrix} \mathbf{R}, \quad (2.37)$$

ahol bevezetjük a

$$\mathbf{R} = \mathbf{X}\boldsymbol{\omega}\mathbf{X}^{-1} \quad (2.38)$$

jelölést, és feltettük, hogy \mathbf{t} felírható a

$$\mathbf{t} = \mathbf{Y}\mathbf{X}^{-1} \quad (2.39)$$

alakban. A választás jogossága kétféleképpen igazolható. Egyrészt (2.37)-et balról $[\mathbf{t}, -\mathbf{1}]$ -vel szorozva visszakapjuk (2.29)-et. Másrészt (2.37)-ből csak a felső egyenletet véve:

$$\mathbf{A} + \mathbf{B}\mathbf{t} = \mathbf{R}, \quad (2.40)$$

kifejezhetjük a ring-CCD korrelációs energiát:

$$\Delta E^{rCCD} = \frac{1}{4} \text{Tr}(\mathbf{B}\mathbf{t}) = \frac{1}{4} \text{Tr}(\mathbf{R} - \mathbf{A}) = \frac{1}{4} \text{Tr}(\boldsymbol{\omega} - \mathbf{A}) = \Delta E^{RPA}. \quad (2.41)$$

Ezzel az ekvivalenciát beláttuk.

2.3. Egy speciális MR módszer: a geminál elmélet alapjai

Az alábbiakban az egyik legegyszerűbb MR elmélet, a geminál elmélet [2][13][14] elemeit vesszük végig.

2.3.1. Az általános geminál hullámfüggvény

A geminál hullámfüggvény a SR esethez hasonlóan formálisan determináns alakban írható fel:

$$|\Psi\rangle = \prod_i \psi^i |\emptyset\rangle, \quad (2.42)$$

a determináns azonban nem egy-, hanem kételektronos blokkokból, ún. geminálokból épül fel. A geminál keltő operátorok kétrészecske keltések lineáris kombinációiként írhatók fel:

$$\psi^i = \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} C_{\nu\mu}^i a^{\mu\nu}. \quad (2.43)$$

A koefficiensek definíció szerint antiszimmetrikusak:

$$C_{\mu\nu}^i = -C_{\nu\mu}^i. \quad (2.44)$$

A geminálok egyre normáltságának feltétele:

$$\frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} C_{\mu\nu}^i C_i^{\nu\mu} = 1. \quad (2.45)$$

A számítások során mind a geminál koefficienseket, mind a geminálokat alkotó pályákat variációsan optimaljuk. A geminálok ennek megfelelően kétrészecske szinten egzakt hullámfüggvények, amik már tartalmazzák az elektronkorreláció egy speciális párkorrelációs (ún. intrageminál) részét.

Mivel a geminál operátorok kétrészecske keltő/eltüntető operátorok, így bozonokra jellemző felcserélési törvényeket várunk tőlük. Ez az első két esetben teljesül is:

$$[\psi^i, \psi^k] = 0 \quad (2.46)$$

és

$$[\psi_i, \psi_k] = 0, \quad (2.47)$$

azonban

$$[\psi_i, \psi^k] = \frac{1}{2} \sum_{\mu,\nu} C_i^{\mu\nu} C_{\nu\mu}^k - \sum_{\mu,\nu,\sigma} C_i^{\mu\nu} C_{\nu\sigma}^k a_\mu^\sigma = G_i^k \neq \delta_i^k. \quad (2.48)$$

A harmadik felcserélési törvény eredménye nemhogy nem diagonális, de operátorokat is tartalmaz, ami a levezetések és a programozási feladatokat jelentősen megnehezíti.

2.3.2. Az APSG hullámfüggvény

A fenti nehézségek részben feloldhatók az ún. "erős ortogonalitási" feltétel kikötésével:

$$\sum_{\mu} C_i^{\nu\mu} C_{\mu\rho}^k = 0, \quad (2.49)$$

ahol $i \neq k$. Ezzel a feltétellel (2.48) legalább diagonálissá válik:

$$[\psi_i, \psi^k] = \delta_i^k G_i^i. \quad (2.50)$$

Az erős ortogonalitás fogalma szemléletesebbé tehető, ha áttérünk (2.49) koordinátatérbeli alakjára:

$$\sum_{\sigma'} \int d^3 r' \psi_i(\mathbf{r}, \sigma, \mathbf{r}', \sigma') \psi^k(\mathbf{r}', \sigma', \mathbf{r}'', \sigma'') = 0. \quad (2.51)$$

Így már érthető a név eredete, hiszen (2.51)-gyel egy erősebb feltételt kötünk ki, mint a klasszikus (ebben a kontextusban "gyenge") ortogonalitással:

$$\sum_{\sigma} \int d^3 r \sum_{\sigma'} \int d^3 r' \psi_i(\mathbf{r}, \sigma, \mathbf{r}', \sigma') \psi^k(\mathbf{r}', \sigma', \mathbf{r}, \sigma) = 0. \quad (2.52)$$

A (2.49)-et teljesítő hullámfüggvényeket APSG (Antisymmetrized Product of Strongly Orthogonal Geminals) hullámfüggvényeknek hívják. Az erős ortogonalitás egy további fontos következménye az Arai-tétel: ha az erősen ortogonális geminálok ortogonális egyelektron-bázisból építjük fel, akkor a bázis mindegyik eleme csak egy-egy geminálban jelenhet meg, ugyanaz az elem nem tartozhat több geminálhoz egyszerre. A tétel megfordítása is igaz: ha egyik elem se tartozik több geminálhoz egyszerre, akkor a geminálok erősen ortogonálisak egymásra.

Az APSG hullámfüggvényben a geminálok szinglett spinszimmetriájúak. Különválasztva a térbeli (m, n) és a spin (α, β) részt:

$$\psi^i = \frac{1}{2} \sum_{m, n \in i} C_{nm}^i (a^{m\alpha n\beta} + a^{n\alpha m\beta}), \quad (2.53)$$

ahol a térbeli pályákkal felírt koefficiensek már szimmetrikusak:

$$C_{mn}^i = C_{nm}^i. \quad (2.54)$$

A SR módszerekkel ellentétben az APSG már helyesen írja le az egyszeres kovalens kötés disszociációját, mivel az ionos és a kovalens részhez külön koefficiens tartozik. Ismét a H_2 példáján bemutatva:

$$|APSG\rangle = [C^{ion}(\chi^{1\beta 1\alpha} + \chi^{2\beta 2\alpha}) + C^{cov}(\chi^{1\beta 2\alpha} + \chi^{2\beta 1\alpha})] |\emptyset\rangle \quad (2.55)$$

2.3.3. APSG alapú korrelációs módszerek

Az APSG korrigálása esetében a cél a geminálok közötti (intergeminális) korreláció számítása. Az APSG alapú korrelációs módszerek (pl. másodrendű perturbációs számítás, linearizált Coupled Cluster) azonban gyakran divergens eredményeket adnak, ha például többszörös kötésszociáció leírására próbáljuk alkalmazni őket. Ennek oka a triplett komponensek hiánya a hullámfüggvényben [14][15].

A közelmúltban azonban sikerült megvalósítani a RPA olyan APSG szintű általánosítását, amely nem produkál divergenciát [16][17]. Ez, valamint a ring-CCD és a RPA ismert SR-beli ekvivalenciája volt a kiindulópontja a mi munkánknak, amely az APSG-alapú ring-CCD fejlesztését célozza.

3. fejezet

A MR általánosításhoz szükséges eszközök

3.1. Az általánosított normálrendezés

A MR általánosítás során felmerülő első nehézség az, hogy több determináns esetén az *occ* és *virt* fogalmak rosszul definiálttá válnak. Az *occ-virt* szeparáció hiányában a normálrendezést nem lehet az eredeti, SR formájában alkalmazni, hanem általánosítani kell többdeterminánsos referenciatfüggvényre [18]. Kössük ki, hogy (2.7)-nek továbbra is fenn kell állnia. Definiáljuk ezen kívül az egzakt n -részcseke sűrűségmátrixot az alábbi módon:

$$\gamma_{q_1 q_2 \dots q_n}^{p_1 p_2 \dots p_n} = \langle \Psi | a_{q_1}^{p_1} a_{q_2}^{p_2} \dots a_{q_n}^{p_n} | \Psi \rangle = \langle \Psi | a^{p_1} a^{p_2} \dots a^{p_n} a_{q_n} \dots a_{q_2} a_{q_1} | \Psi \rangle, \quad (3.1)$$

ahol Ψ az egzakt hullámfüggvény. A normálrendezett operátorokat ugyanannyi vagy kevesebb indexek tartalmazó operátorok összegeként szeretnénk előállítani. A fentiek alapján közvetlenül adódik a következő rekurzív definíció az általánosított normálrendezésre:

Egyrészcseke operátorok:

$$: a_q^p := a_q^p - \gamma_q^p. \quad (3.2)$$

Kétszcseke operátorok:

$$: a_{qs}^{pr} := a_{qs}^{pr} - \gamma_q^p : a_s^r : + \gamma_s^p : a_q^r : + \gamma_q^r : a_s^p : - \gamma_s^r : a_q^p : - \gamma_{qs}^{pr}. \quad (3.3)$$

Általános n -részcseke operátorok:

$$: a_{q_1 q_2 \dots q_n}^{p_1 p_2 \dots p_n} := a_{q_1 q_2 \dots q_n}^{p_1 p_2 \dots p_n} - A' \left(\gamma_{q_1}^{p_1} : a_{q_2 \dots q_n}^{p_2 \dots p_n} : + \gamma_{q_1 q_2}^{p_1 p_2} : a_{\dots q_n}^{p_n} : + \dots + \gamma_{q_1 q_2 \dots}^{p_1 p_2 \dots} : a_{q_n}^{p_n} : \right) - \gamma_{q_1 q_2 \dots q_n}^{p_1 p_2 \dots p_n}. \quad (3.4)$$

A' egy antiszimmetrizáló operátor:

$$A' = \sum_{P \in S'_{2n}} (-1)^{\pi} P, \quad (3.5)$$

ahol az aposztróf arra utal, hogy csak a szorzatok különböző elemei közötti indexcseréket vesszük, az egy elemen belüli indexcseréket nem. Ezen kívül az alsó és a felső indexek nem cserélődnek egymás között.

3.2. Az általánosított Wick-tétel

A normálrendezés általánosítása azonnal maga után vonja a Wick-tétel általánosítását is. Mindössze ki kell fejezni a normálrendezett operátorokat "normálrendezetlen" operátorokkal, a szorzatokat összevonni a felcserélési törvények használatával, és a végeredményt tagonként ismét normálrendezett operátorokkal felírni. Egy egyszerű példa:

$$: a_q^p :: a_s^r := (a_q^p - \gamma_q^p) (a_s^r - \gamma_s^r) = a_{qs}^{pr} + \delta_q^r a_s^p - \gamma_q^p a_s^r - \gamma_s^r a_q^p + \gamma_q^p \gamma_s^r = \quad (3.6)$$

$$=: a_{qs}^{pr} : + \eta_q^r : a_s^p : - \gamma_s^r : a_q^p : + \eta_q^r \gamma_s^p + \gamma_{qs}^{pr} - \gamma_q^p \gamma_s^r + \gamma_q^r \gamma_s^p. \quad (3.7)$$

A sűrűségmátrix helyett célszerűbb a "maradék" sűrűségmátrix, vagy kumuláns bevezetése [19][20] a korábbiakhoz hasonló módon.

Egyrészezske kumuláns:

$$\lambda_q^p = \gamma_q^p. \quad (3.8)$$

E helyett továbbra is sűrűségmátrixot fogunk írni.

Kétszezske kumuláns:

$$\lambda_{qs}^{pr} = \gamma_{qs}^{pr} - A'' (\gamma_q^p \gamma_s^r). \quad (3.9)$$

Általános n -részezske kumuláns:

$$\lambda_{q_1 q_2 \dots q_n}^{p_1 p_2 \dots p_n} = \gamma_{q_1 q_2 \dots q_n}^{p_1 p_2 \dots p_n} - A' \left[\gamma_{q_1}^{p_1} \lambda_{q_2 \dots q_n}^{p_2 \dots p_n} + \left(\frac{1}{2} \lambda_{q_1 q_2}^{p_1 p_2} + \gamma_{q_1}^{p_1} \gamma_{q_2}^{p_2} \right) \lambda_{\dots q_n}^{p_3 \dots p_n} + \dots \right] - A'' (\gamma_{q_1}^{p_1} \gamma_{q_2}^{p_2} \dots \gamma_{q_n}^{p_n}). \quad (3.10)$$

A'' annyiban tér el a (3.5)-beli definíciótól, hogy csak az alsó indexekben végzi el az antiszimetrizálást.

Például (3.7) kumulánsokkal felírva:

$$: a_q^p :: a_s^r :=: a_{qs}^{pr} : + \eta_q^r : a_s^p : - \gamma_s^r : a_q^p : + \eta_q^r \gamma_s^p + \lambda_{qs}^{pr}. \quad (3.11)$$

Szóban megfogalmazva, az n -részezske kumuláns az n -részezske sűrűségmátrix által kijelölt halmaz részhalmazokra történő összes szabályos felbontását veszi végig. A megjelenő szorzók (pl. $1/2$) kombinatorikai faktorok. A fentiek értelmében a k -részezske kumuláns a teljes n -részezske korreláció k -részezskes részének feleltethető meg. Ebből az is következik, hogy az APSG-hez hasonló kétszezske elméletekben a magasabb rendű (három-, négyrészezske, stb.) kumulánsok egzaktul elhagyhatók [18].

A Wick-tétel SR esethez hasonló, szisztematikus alkalmazásához ismét a felső-alsó indexek közötti összes lehetséges kontrakciót kell megkeresni. Azonban a MR esetben a (2.19), (2.20) típusú indexkontrakciók mellett az indexpárok, indexhármak, stb. közötti kontrakciókat is figyelembe kell venni. Minden kontrakció egy kumulánssal járul hozzá a taghoz. A kontrakció nem maradhat teljesen egy normálrendezett operátoron belül, legalább egy indexnek másik operátorból kell

származnia. Az előjelet a kialakuló permutáció paritása szabja meg. Például:

$$\overbrace{a^p \dots a_u \dots a^t} \dots \overbrace{a_q \dots a_s \dots a^r} = \lambda_{uqs}^{ptr} \quad (3.12)$$

APSG-ben másodrangúnál magasabb rangú kontrakciókat nem veszünk figyelembe.

3.3. A pályák sorrendje

A SR esetben a pályákat egyértelműen sorba tudtuk rendezni, például a növekvő pályenergia alapján, a MR esetben azonban más lehetőséget kell keresni. Erre egy lehetséges megoldás, hogy az egyrészesecske sűrűségmátrix sajátvektorainak, az ún. naturális pályáknak a bázisán dolgozunk. A pályákat ekkor a sűrűségmátrix sajátértékei, a (2.19)-ben bevezetett betöltési számok szerint rendezhetjük sorba ($0 \leq n^i \leq 1$). Egy pálya így "virtuálisabbnak" tekinthető egy másiknál, ha kisebb a betöltési száma, és ezzel APSG-ben is megadható egy SR-hez hasonló rendezés a pályákra a betöltési számok csökkenő sorrendje alapján. Ennek a megoldásnak egy további előnye, hogy így a Wick-tételben az elsőrangú kontrakciók a SR esethez hasonlóan diagonális tenzorelemet adnak eredményül.

4. fejezet

Egy APSG-alapú ring-CCD módszer fejlesztése

4.1. Az amplitudó egyenlet formális levezetése

Az amplitudó egyenlethez hasonló módon juthatunk el, mint a SR esetben, néhány fontos különbséggel [1]. Az APSG hullámfüggvényt és az erre épített korrelált hullámfüggvényt is spinhelyes (szinglett) alakban szeretnénk megkapni. Ezért spinszimmetria őrző gerjesztésekkel dolgozunk (UGA: Unitary Group Approach [21][22]):

$$E_q^p = \sum_{\sigma} a^{p\sigma} a_{q\sigma} \quad (4.1)$$

és

$$E_{qs}^{pr} = \sum_{\sigma, \sigma'} a^{p\sigma} a^{r\sigma'} a_{s\sigma'} a_{q\sigma}. \quad (4.2)$$

Érdemes megjegyezni egy alternatív megközelítést a spinadaptálásra, amelyben az S^2 operátor CCD sajátértékegyenletét projektáljuk, és az ebből nyert egyenleteket megoldva kapjuk meg a T_2 -re vonatkozó megszorításokat [23]. (4.1) normálrendezése (3.2)-vel analóg:

$$: E_q^p := E_q^p - \Gamma_q^p, \quad (4.3)$$

ahol Γ_q^p a spinösszegzett sűrűségmátrix (a naturális pályák bázisán diagonális):

$$\Gamma_q^p = \langle APSG | E_q^p | APSG \rangle = \delta_q^p \sum_{\sigma} n^{p\sigma} = 2\delta_q^p n^p. \quad (4.4)$$

(4.2) normálrendezése (3.3) és (3.9) alapján:

$$: E_{qs}^{pr} := E_{qs}^{pr} - \Gamma_q^p : E_s^r : + \frac{1}{2} \Gamma_s^p : E_q^r : + \frac{1}{2} \Gamma_q^r : E_s^p : - \Gamma_s^r : E_q^p : - \Lambda_{rs}^{pq} - \Gamma_q^p \Gamma_s^r + \frac{1}{2} \Gamma_s^p \Gamma_q^r, \quad (4.5)$$

ahol Λ_{rs}^{pq} a spinösszegzett kumuláns. Kifejezése APSG esetben ([24] alapján):

$$\Lambda_{qs}^{pr} = 2\delta^{pr}\delta_{qs}c^pc_q\delta_{I_q}^{I_p} - 2(2\delta_q^p\delta_s^r - \delta_s^p\delta_q^r)n^pn^r\delta^{I_pI_r}, \quad (4.6)$$

ahol c^p az APSG geminálokban megjelenő koefficiens, amelyre

$$c_p c^p = n^p. \quad (4.7)$$

A $\delta_{I_q}^{I_p}$ a p -edik, illetve q -edik pályát tartalmazó geminálok indexeire vonatkozó Kronecker-delta: értéke egy, ha a két pálya azonos geminálon található, egyébként nulla.

A T_2 operátort a SR esethez hasonló alakban vesszük fel:

$$: T_2 := \frac{1}{2} \sum_{p<q, r<s} t_{rp}^{sq} : E_{qs}^{pr} : . \quad (4.8)$$

Fontos megjegyezni, hogy spinösszegzett esetben az amplitudó már nem antiszimmetrikus az indexcserére. Egyedül a teljes cserére való szimmetriája marad meg:

$$t_{rp}^{sq} = t_{pr}^{qs}. \quad (4.9)$$

A MR esetben (az *occ-virt* szeparáció hiánya miatt) két $: T_2 :$ -beli normálrendezett operátor szorzatából már konstans tagokat és egyszeres gerjesztésekkel arányos tagokat is kapnánk. Ebből kifolyólag az exponenciális operátor hatványsorában az n -edik tagra

$$: T_2 :^n \neq T_2^n ;, \quad (4.10)$$

ami a Wick-tétel alapján történő kiértékeléskor jelentősen megemelné a tagok (már eleve nagyon nagy) számát. Ezért [21] mintájára a CCD hullámfüggvénynek egy olyan parametrizációját használjuk, amiben az exponens mellett a teljes exponenciális operátor is normálrendezve van:

$$|\Psi\rangle =: e^{:T_2:} : |APSG\rangle . \quad (4.11)$$

A Hamilton-operátor is hasonló alakra hozható, mint a SR esetben. (4.1), (4.2) és (4.6) felhasználásával:

$$H = \sum_{p,q} h_p^q E_q^p + \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s} v_{rp}^{sq} E_{qs}^{pr} = \quad (4.12)$$

$$= \langle APSG | H | APSG \rangle + \sum_{p,q} f_p^q : E_q^p : + \frac{1}{2} \sum_{p,q,r,s} v_{rp}^{sq} : E_{qs}^{pr} : = E^{APSG} + : H : . \quad (4.13)$$

A MR esetben f_p^q már nem diagonális:

$$f_p^q = h_p^q + \sum_r \bar{v}_{qr}^{pr} n^r, \quad (4.14)$$

ahol

$$\bar{v}_{qs}^{pr} = 2v_{qs}^{pr} - v_{qs}^{rp}. \quad (4.15)$$

Az APSG energia:

$$E^{APSG} = 2 \sum_p h_p^p n^p + \sum_{p,q} \bar{v}_{pq}^{pq} n^p n^q (1 - \delta^{I_p I_q}) + \sum_{p,q} \bar{v}_{qq}^{pp} c_p c^q \delta_{I_p}^{I_q}. \quad (4.16)$$

Behelyettesítve (4.11)-et és (4.13)-mat a Schrödinger-egyenletbe:

$$: H :: e^{T_2} : |APSG\rangle = \Delta E : e^{T_2} : |APSG\rangle. \quad (4.17)$$

A (2.17) sorfejtés (4.11) miatt egyszerű, és a korrelációs energiára egy SR esethez formálisan igen hasonló kifejezés adódik:

$$\Delta E = \langle APSG | : H_2 :: T_2 : | APSG \rangle. \quad (4.18)$$

Az amplitudó egyenletet (4.17)-et $\langle APSG | : E_{mk}^{nl} :$ -val ($k < l$, $m < n$, $k \geq m$) projektálva kapjuk:

$$\begin{aligned} & \langle APSG | : E_{mk}^{nl} : (: H_2 : + (: H_1 : + : H_2 :) : T_2 :) | APSG \rangle + \\ & + \frac{1}{2} \langle APSG | : E_{mk}^{nl} :: H_2 :: T_2^2 : | APSG \rangle' = 0, \end{aligned} \quad (4.19)$$

ahol az aposztrof ismét azt jelenti, hogy kihagyjuk a

$$\langle APSG | : E_{mk}^{nl} :: H_2 :: T_2 T_2 : | APSG \rangle \quad (4.20)$$

típusú és a

$$\langle APSG | : E_{mk}^{nl} :: H_2 :: T_2 T_2 : | APSG \rangle \quad (4.21)$$

típusú kontrakcióegyetteseket.

4.2. A ring közelítés általánosítása

A (4.18) és (4.19) egyenletek levezetésének befejezéséhez az APSG-vel vett várható értékeket az általánosított Wick-tétellel kell kiértékelni. A Wick-tételből kapott tagok száma azonban hamar kezelhetetlenül nagyra válik. Az alábbiakban bevezetünk egy rövidített jelölést: a szorzat egyes tényezőit azzal a számmal jelöljük ahányszoros gerjesztéseket tartalmaznak. A levezetendő tagok száma az 1. táblázatban látható (a jobb oldali oszlopban összehasonlításként feltüntettük a tagok SR-beli számát). Érdekes megjegyezni, hogy a tagok száma a SR esetben jelentősen csökkenthető

Az operátorok rangja	MR	SR
$\langle 2 \times 2 \rangle$	41	4
$\langle 2 \times 1 \times 2 \rangle$	464	16
$\langle 2 \times 2 \times 2 \rangle$	6166	80
$\langle 2 \times 2 \times 4 \rangle$	1206756	576

1. táblázat. A Wick-tételből származó tagok MR és SR esetben.

diagramtechnikával, de ennek MR általánosítása egyelőre (a megjelenő magasabb rangú kontrakciók miatt) egyelőre kezdeti stádiumban van [18].

A tagszám csökkentése érdekében még a ring közelítés előtt teszünk egy másik egyszerűsítő feltételt. Mivel a másodrangú kontrakciók nyomán megjelenő kétrészecske kumulánsok értékét kicsinek tételezhetjük fel, így minden olyan tagot elhagyunk, ami kettő, vagy több kumuláns szorzatát tartalmazza (ezek ugyanis már legfeljebb másodrendűen kicsiny mennyiségek).

4.2.1. A ring-közelítés módja a MR esetben

A ring-közelítés SR-beli viszonylagos egyszerűségét az adja, hogy a kontrakciókból kapott összes tenzor diagonális, ami egyrészt jelentősen csökkenti az összegző indexek számát, másrészt így minden tag leegyszerűsíthető amplitudók, Fock-mátrixelemek és kételektron integrálok szorzatára. A MR esetben azonban új elemként kumulánsok jelennek meg, az ezeket tartalmazó tagokra a ring közelítést általánosítani kell erre az esetre. Az általunk kidolgozott általánosítás alap gondolata, hogy azokat a tagokat tartjuk meg, amelyekkel az amplitudó egyenlet alakilag MR esetben is egy (2.29) típusú Riccati-egyenlet marad.

A ring-közelítést tagról tagra haladva végezzük. Minden tagról egyenkénti vizsgálattal döntjük el, hogy megengedett-e a közelítés keretein belül. A vizsgálat lépései:

- A tagban szereplő összes diagonális tenzorelemet (egyrészecske sűrűségmátrixot, vagy lyuksűrűségmátrixot) "feldolgozzuk", kihasználva minden lehetséges indexösszeesést.
- Megvizsgáljuk, hogy az amplitudón vannak-e külső indexek (tehát olyan, nem összegző indexek, amik a kétszeresen gerjesztett függvénytől származnak), és ha igen, akkor megmaradt-e az eredeti hiperindex jellegük. Ha a külső indexekből nem képezhető hiperindex, akkor a tag kiesik a ring közelítésben.
- Megvizsgáljuk, hogy a tagban külön tudunk-e választani egy olyan tényezőt (egy "intermediert"), amiben csak olyan összegző indexek vannak, amik nem amplitudó indexek.
- Ha létezik ilyen intermedier, akkor megvizsgáljuk, hogy a rajta lévő, mind külső, mind amplitudó indexek hiperindexeket alkotnak-e. Ha nem, akkor a tag kiesik.
- Ha nem létezik ilyen intermedier, akkor a szorzat tényezőin külön-külön kell megvizsgálni, hogy a külső, vagy amplitudó indexek hiperindexeket alkotnak-e. Ha nem, akkor a tag kiesik.

- Legfeljebb egy, nem amplitudó jellegű tényező lehet a szorzatban a lehetséges intermedierek bevezetése után. Az ettől eltérő tagok kiesnek.
- Kivételt képez az az eset, amikor az amplitudó három külső indexet tartalmaz, és ebből kettő hiperindexet alkot. Ekkor megengedett a "diagonális" tagok létezése (lásd a példákat).

4.2.2. Példák

A ring közelítés jobb megértése érdekében az alábbiakban bemutatunk néhány példát a $\langle 2 \times 2 \times 2 \rangle$ eseten. A spinösszegzést és a szám jellegű szorzófaktorokat a példákban nem tüntetjük fel.

A vizsgált tag képlete:

$$\sum_{a,b,c,d} \sum_{p<q,r<s} v_{ca}^{db} t_{rp}^{sq} \langle APSG \mid : a_{m\sigma_1 k\sigma_2}^{n\sigma_1 l\sigma_2} :: a_{b\sigma_3 d\sigma_4}^{a\sigma_3 c\sigma_4} :: a_{q\sigma_5 s\sigma_6}^{p\sigma_5 r\sigma_6} : \mid APSG \rangle. \quad (4.22)$$

Egy lehetséges kontrakció eredménye:

$$\sum_{a,b,c,d} \sum_{p<q,r<s} v_{ca}^{db} t_{rp}^{sq} \lambda_{k\sigma_2 q\sigma_5}^{l\sigma_2 p\sigma_5} \gamma_{s\sigma_6}^{c\sigma_3} \eta_{d\sigma_4}^{r\sigma_6} \gamma_{b\sigma_3}^{n\sigma_1} \eta_{m\sigma_1}^{a\sigma_3} = \quad (4.23)$$

$$= \delta_{\sigma_6}^{\sigma_4} \delta_{\sigma_4}^{\sigma_6} \delta_{\sigma_3}^{\sigma_1} \delta_{\sigma_1}^{\sigma_3} \sum_{p<q,r<s} t_{rp}^{sq} v_{sm}^{rn} \lambda_{k\sigma_2 q\sigma_5}^{l\sigma_2 p\sigma_5} n^{s\sigma_6} \bar{n}_{r\sigma_6} n^{n\sigma_1} \bar{n}_{m\sigma_1}. \quad (4.24)$$

Ebben az esetben az amplitudó hordozza az összes fennmaradó összegző indexet, így nem alakulhat ki intermedier. A külső indexek és az amplitudó indexek külön-külön hiperindexeket alkotnak a kételektron integrálon és a kumulánsan, de két olyan tényező van a szorzatban, ami nem amplitudó. A tag emiatt kiesik.

Egy másik lehetséges kontrakció eredménye:

$$\sum_{a,b,c,d} \sum_{p<q,r<s} v_{ca}^{db} t_{rp}^{sq} \lambda_{m\sigma_1 d\sigma_4}^{n\sigma_1 a\sigma_3} \gamma_{q\sigma_5}^{l\sigma_2} \eta_{k\sigma_2}^{p\sigma_5} \gamma_{s\sigma_6}^{c\sigma_4} \eta_{b\sigma_3}^{r\sigma_6} = \quad (4.25)$$

$$= \delta_{\sigma_5}^{\sigma_2} \delta_{\sigma_2}^{\sigma_5} \delta_{\sigma_6}^{\sigma_4} \delta_{\sigma_4}^{\sigma_6} \sum_{q,s} t_{qk}^{sl} \left[\sum_{a,d} v_{sa}^{dq} \lambda_{m\sigma_1 d\sigma_4}^{n\sigma_1 a\sigma_3} \right] n^{s\sigma_6} \bar{n}_{q\sigma_5} n^{l\sigma_2} \bar{n}_{k\sigma_2} \quad (4.26)$$

Ebben az esetben kialakul intermedier, amelyen belül megvan az összes hiperindex, a tag így megmarad.

Egy harmadik lehetséges kontrakció eredménye:

$$\sum_{a,b,c,d} \sum_{p<q,r<s} v_{ca}^{db} t_{rp}^{sq} \lambda_{k\sigma_2 q\sigma_5}^{l\sigma_2 r\sigma_6} \gamma_{s\sigma_6}^{c\sigma_4} \gamma_{b\sigma_3}^{n\sigma_1} \eta_{m\sigma_1}^{a\sigma_3} \eta_{d\sigma_4}^{p\sigma_5} = \quad (4.27)$$

$$= \delta_{\sigma_6}^{\sigma_4} \delta_{\sigma_3}^{\sigma_1} \delta_{\sigma_1}^{\sigma_3} \delta_{\sigma_4}^{\sigma_5} \sum_{p<q,r<s} t_{rp}^{sq} v_{s\sigma_6 m\sigma_1}^{p\sigma_5 n\sigma_1} \lambda_{k\sigma_2 q\sigma_5}^{l\sigma_2 r\sigma_6} n^{s\sigma_6} n^{n\sigma_1} \bar{n}_{m\sigma_1} \bar{n}_{p\sigma_5}. \quad (4.28)$$

Ebben az esetben nem alakulhat ki intermedier, és az indexek nem állnak össze hiperindexekké. A tag kiesik.

Egy negyedik lehetséges kontrakció eredménye:

$$\sum_{a,b,c,d} \sum_{p<q,r<s} v_{ca}^{db} t_{rp}^{sq} \lambda_{d\sigma_4 s\sigma_6}^{a\sigma_3 c\sigma_4} \gamma_{b\sigma_3}^{n\sigma_1} \gamma_{q\sigma_5}^{l\sigma_2} \eta_{m\sigma_1}^{r\sigma_6} \eta_{k\sigma_2}^{p\sigma_5} = \quad (4.29)$$

$$= \delta_{\sigma_3}^{\sigma_1} \delta_{\sigma_5}^{\sigma_2} \delta_{\sigma_1}^{\sigma_6} \delta_{\sigma_2}^{\sigma_5} \sum_s t_{mk}^{sl} \left[\sum_{a,c,d} v_{ca}^{dn} \lambda_{d\sigma_4 s\sigma_6}^{a\sigma_3 c\sigma_4} \right] n^{n\sigma_1} n^{l\sigma_2} \bar{n}_{m\sigma_1} \bar{n}_{k\sigma_2} = \quad (4.30)$$

$$= \delta_{\sigma_3}^{\sigma_1} \delta_{\sigma_5}^{\sigma_2} \delta_{\sigma_1}^{\sigma_6} \delta_{\sigma_2}^{\sigma_5} t_{mk}^{nl} \left[\sum_{a,c,d} v_{ca}^{dn} \lambda_{d\sigma_4 n\sigma_6}^{a\sigma_3 c\sigma_4} \right] n^{n\sigma_1} n^{l\sigma_2} \bar{n}_{m\sigma_1} \bar{n}_{k\sigma_2} + \quad (4.31)$$

$$+ \delta_{\sigma_3}^{\sigma_1} \delta_{\sigma_5}^{\sigma_2} \delta_{\sigma_1}^{\sigma_6} \delta_{\sigma_2}^{\sigma_5} \sum_{s \neq n} t_{mk}^{sl} \left[\sum_{a,c,d} v_{ca}^{dn} \lambda_{d\sigma_4 s\sigma_6}^{a\sigma_3 c\sigma_4} \right] n^{n\sigma_1} n^{l\sigma_2} \bar{n}_{m\sigma_1} \bar{n}_{k\sigma_2}.$$

Ebben a tagban három külső index került az amplitudóra, amiből lk hiperindexet alkot (máskülönben a tag kiesne). Így megengedett a tag δ_s^n -sel arányos részének megtartása ((4.31)-ben az első tag). Ilyen tag ezen kívül a $\langle 2 \times 1 \times 2 \rangle$ esetben fordulhat elő.

4.3. A levezetések folytatása Python-ban

Az amplitudó egyenlet végső alakjának levezetéséhez a következő lépéseken át vezet az út: meg kell határozni az összes tagot a Wick-tétel alapján, ezekből a ring-közelítésben járulékot nem adókat el kell hagyni, és végül a megmaradó tagok között meg kell keresni az összes lehetséges összevonást az integrál-, és amplitudószimmetriák alapján. A tagok hatalmas száma miatt egyik lépés se végezhető el papíron, ezért a levezetésekhez egy Python programot írtam.

A Wick-tételből származó tagok generálása egy rekurzívan megírt függvény segítségével történik. A feladat két normálrendezett operátor szorzatára kombinatorikailag a következő módon képzelhető el. Legyen a szorzatban összesen n számú keltő operátor. Vennünk kell n összes partícióját. Egy partíciót kiválasztva annak első tagja legyen k . Most vennünk kell a felső operátorindexek rendezett halmazának összes lehetséges k -elemű rendezett részhalmazát, és ezekhez meg kell keresni az összes lehetséges k -elemű rendezett részhalmazt az alsó operátorindexek halmazában. A választott részhalmazok összes indexe nem tartozhat ugyanahhoz a normálrendezett operátorhoz. A halmaz maradékára ezután újra meg kell hívnunk a függvényt, a kisebb halmazon is megismételve a procedúrát (a partíció következő tagját véve k -nak), és így tovább. A fenti eljárást meg kell ismételni az összes partícióra. Az algoritmus több operátor szorzatára, a szorzás disztributívátását kihasználva könnyen általánosítható. A program helyes működését néhány egyszerűbb esetre [18] alapján tudtuk ellenőrizni. Az 1. táblázatban bemutatott tagszámokat ezzel a programmal kaptuk. A tagok ring közelítésen alapuló szűrését a program az előző szakaszban bemutatott kritériumok alapján végzi. A program végül az egyes elemeken belüli és az elemek közötti indexcserékkel egységesíti a tagok indexeit (kihasználva a tenzorelemek szimmetriáit), majd ez alapján elvégzi az összevonásokat. A tagok száma a ring (és az egy kumulánsos) közelítés, valamint az összevonások

Az operátorok rangja	$\mathbf{MR}_{ring, \mathcal{O}(\lambda^2)}$	$\mathbf{MR}_{ring, \mathcal{O}(\lambda^2)} + \mathbf{összevonások}$
$\langle 2 \times 2 \rangle$	24	14
$\langle 2 \times 1 \times 2 \rangle$	32	16
$\langle 2 \times 2 \times 2 \rangle$	144	42
$\langle 2 \times 2 \times 4 \rangle$	208	tesztelés alatt

2. táblázat. A ring közelítés után megmaradó tagok száma.

után a 2. táblázatban látható. A $\langle 2 \times 2 \times 4 \rangle$ típusú tag esetében a vizsgálatot már igen nehézkesé teszi a program hosszú futási ideje és nagy memóriaigénye.

4.4. További tervek

A munka jelenleg a Python program magasabb dimenziójú esetekre ($\langle 2 \times 2 \times 4 \rangle$) történő tesztelésénél tart. A következő (programozási) feladat az eredményként kapott amplitudó egyenlet adaptálása valamilyen alkalmas (Fortran alapú) programhoz, amelyben az egyenlet numerikusan megoldható.

Az ezutáni lépés a módszer numerikus tesztelése (például többszörös kötésdisszociáció leírására). Mivel (4.6) két Kronecker-deltát tartalmaz, ezért nem várjuk a MR általánosítás nyomán a módszer mérettel való magasabb hatványú skálázódását, csak egy prefaktor növekedést a megemelkedett tagszám miatt.

Ezt a módszer APSG alapú RPA-val való képletszintű és numerikus összevetése fogja követni.

Irodalomjegyzék

- [1] B. Bandyopadhyay, D. Mukherjee, U. S. Mahapatra, B. Datta. State-Specific Multi-Reference Coupled Cluster Formulations: Two Paradigms. *Advances in Quantum Chemistry*, 30:163–193, 1998.
- [2] P. R. Surján. *Second Quantized Approach to Quantum Chemistry*. Springer-Verlag, Heidelberg, 1989.
- [3] I. Mayer. *Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry*. Kluwer, New York, 2003.
- [4] I. Shavitt, R. J. Bartlett. *Many-Body Methods in Chemistry and Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
- [5] M. Kaku. *Quantum Field Theory*. Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [6] D. C. Sorensen, G. E. Scuseria, T. M. Henderson. The Ground State Correlation Energy of the Random Phase Approximation from a Ring Coupled Cluster Doubles Approach. *The Journal of Chemical Physics*, 129:231101, 2008.
- [7] J. D. Walecka, A. L. Fetter. *Quantum Theory of Many-Particle Systems*. McGraw-Hill Inc., New York, 1971.
- [8] T. Taigel, T. T. S. Kuo, H. A. Mavromatis, H. Müther. Contribution of Particle-Particle, Hole-Hole and Particle-Hole Ring Diagrams to the Binding Energies of Finite Nuclei. *Nuclear Physics*, A470:185–205, 1987.
- [9] A. J. Laub, W. F. Arnold. Generalized Eigenproblem Algorithms and Software for Algebraic Riccati Equations. *Proceedings of the IEEE*, 72:12, 1984.
- [10] R. McWeeny. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, London, 1992.
- [11] F. Furche. Developing the Random Phase Approximation into a Practical Post-Kohn-Sham Correlation Model. *The Journal of Chemical Physics*, 129:114105, 2008.
- [12] D. L. Freeman. Coupled Cluster Expansion Applied to the Electron gas: Inclusion of Ring and Exchange Effects. *Physical Review B*, 15:5512, 1977.

- [13] P. R. Surján. An Introduction to the Theory of Geminals. In P. R. Surján, editor, *Correlation and Localization*, pages 63–88. Springer, Berlin, 1999.
- [14] T. Zoboki. *Methodological Developments in the Theory of Geminals*. PhD thesis, Eotvos Lorand University, Budapest, 2015.
- [15] P. R. Surján, Á. Szabados, P. Jeszenszki, V. Rassolov. Local Spin from Strongly Orthogonal Geminal Wave Functions. *Molecular Physics*, 2014.
- [16] K. Pernal. Intergeminal Correction to the Antisymmetrized Product of Strongly Orthogonal Geminals Derived from the Extended Random Phase Approximation. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 10:4332–4341, 2014.
- [17] K. Pernal, E. Pastorczak. ERPA-APSG: a Computationally Efficient Geminal-Based Method for Accurate Description of Chemical Systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17:8622–8626, 2015.
- [18] D. Mukherjee, W. Kutzelnigg. Normal Order and Extended Wick Theorem for a Multiconfiguration Reference Wave Function. *The Journal of Chemical Physics*, 107:432–449, 1997.
- [19] D. Mukherjee, W. Kutzelnigg. Cumulant Expansion of the Reduced Density Matrices. *The Journal of Chemical Physics*, 110:2800–2809, 1998.
- [20] D. Mukherjee, L. Kong, M. Nooijen. An Algebraic Proof of Generalized Wick Theorem. *The Journal of Chemical Physics*, 132:234107, 2010.
- [21] D. Mukherjee, R. Maitra, D. Sinha. Unitary Group Adapted State-Specific Multi-Reference Coupled Cluster Theory: Formulation and Pilot Numerical Applications. *The Journal of Chemical Physics*, 137:024105, 2012.
- [22] H. F. Schaeffer III, G. E. Scuseria, C. L. Janssen. An Efficient Reformulation of the Closed-Shell Coupled Cluster Single and Double Excitation (CCSD) Equations. *The Journal of Chemical Physics*, 89:7382–7387, 1988.
- [23] J. Gauss, P. G. Szalay. Spin-Restricted Open-Shell Coupled Cluster Theory. *The Journal of Chemical Physics*, 107:9028–9038, 1997.
- [24] K. Pernal, K. Chatterjee. Excitation Energies from Extended Random Phase Approximation Employed with Approximate One- and Two-Electron Reduced Density Matrices. *The Journal of Chemical Physics*, 137:204109, 2012.