

# Accounting of electron correlation effects

## III. Coupled Cluster Theory

V. Ivanov

Gaussian, GAMESS

*Materials Chemistry Department  
V. N. Karazin National University,  
61077, Kharkov, Ukraine  
[vivanov@karazin.ua](mailto:vivanov@karazin.ua)*

# Теорія зв'язаних кластерів (Coupled Cluster, CC)

$$|\Psi_{CC}\rangle = e^T |0\rangle = \left( 1 + T + \frac{1}{2!}T^2 + \frac{1}{3!}T^3 + \dots \right) |0\rangle$$

$$T \approx T_1 + T_2 \quad \text{Чижек, Палдус, Бартлетт}$$

$$T_1 |0\rangle = \sum t_i^a |i^a\rangle \quad T_2 |0\rangle = \sum t_{ij}^{ab} |ij^{ab}\rangle$$

$$|\Psi_{CCSD}\rangle = e^{T_1+T_2} |0\rangle = \left( 1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2}T_1^2 + T_1T_2 + \frac{1}{3!}T_1^3 + \frac{1}{2}T_2^2 + \dots \right) |0\rangle$$

$$T_1^2 |0\rangle = T_1 T_1 |0\rangle = \sum t_i^a t_j^b |ij^{ab}\rangle \quad T_1 T_2 |0\rangle = \sum t_i^a t_{jk}^{bc} |ijk^{abc}\rangle$$

$$T_2^2 |0\rangle = T_2 T_2 |0\rangle = \sum t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd} |ijkl^{abcd}\rangle$$

# Contributions to the CCSD wave function

$$T_1|0\rangle = \sum_{i,a} t_i^a |i^a\rangle$$

$$\left(\frac{1}{2}T_1^2 + T_2\right)|0\rangle = \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} (t_i^a t_j^b + t_{ij}^{ab}) |ij^{ab}\rangle$$

$$\left(\frac{1}{3!}T_1^3 + T_1T_2\right)|0\rangle = \sum_{\substack{i>j>k \\ a>b>c}} (t_i^a t_j^b t_k^c + t_i^a t_{jk}^{bc}) |ijk^{abc}\rangle$$

$$\left(\frac{1}{4!}T_1^4 + \frac{1}{2}T_1^2T_2 + \frac{1}{2}T_2^2\right)|0\rangle = \sum_{\substack{i>j>k>l \\ a>b>c>d}} (t_i^a t_j^b t_k^c t_l^d + t_i^a t_j^b t_{kl}^{cd} + t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd}) |ijkl^{abcd}\rangle$$

# Solution of the Coupled Cluster Equations

$$\hat{H}|\Psi_{CC}\rangle = E_{CC}|\Psi_{CC}\rangle \quad |\Psi_{CC}\rangle = e^T|0\rangle = \left(1 + T + \frac{1}{2!}T^2 + \frac{1}{3!}T^3 + \dots\right)|0\rangle$$

$$\langle 0|\hat{H}|\Psi_{CC}\rangle = E_{CC}\langle 0|\Psi_{CC}\rangle = E_{CC}$$

$$\langle i^a|\hat{H}|\Psi_{CC}\rangle \Rightarrow t_i^a$$

$$\langle ij^{ab}|\hat{H}|\Psi_{CC}\rangle \Rightarrow t_{ij}^{ab}$$

$$E_{CCSD} = E_{CCSD}(t_i^a, t_{ij}^{ab})$$

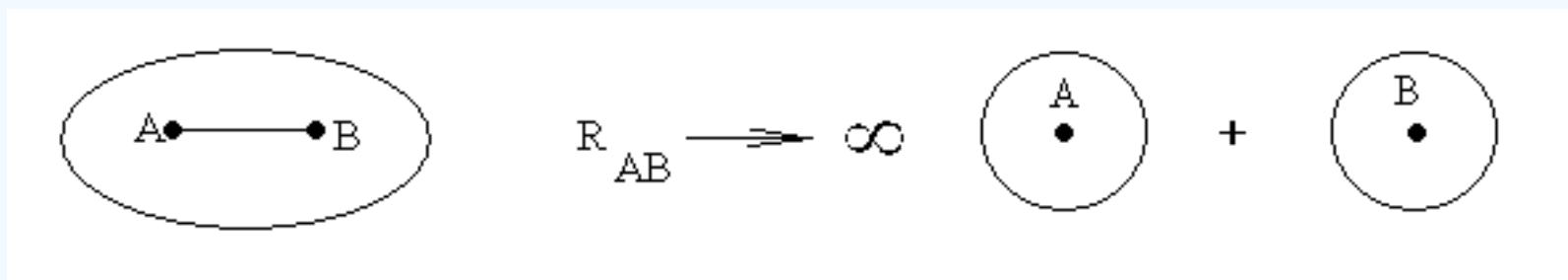
Число незалежних змінних таке ж як і в CISD,  
Точність методу така ж як в CISDTQ

«Золотий стандарт квантової хімії»

$$E_{CCSD(T)} = E_{CCSD(T)}(t_i^a [t_{ijk}^{abc}], t_{ij}^{ab} [t_{ijk}^{abc}])$$

Implemented in  
Gaussian, GAMESS: CCSD, CCSD(T)

# Size extensivity problem (size consistency)

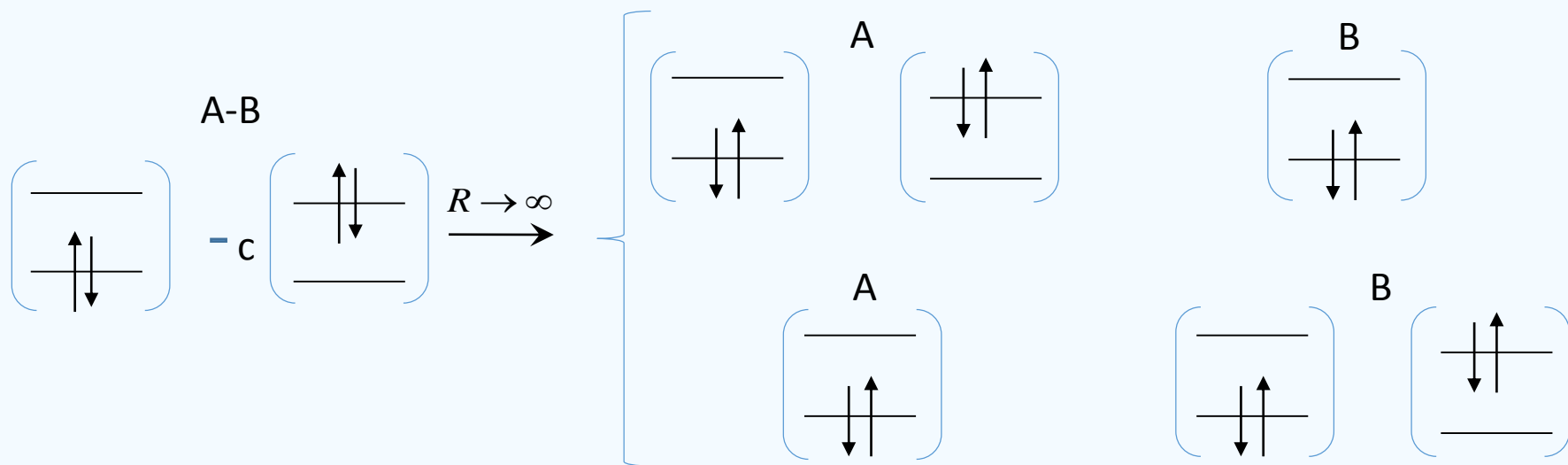


$$E_{AB} = E_A + E_B$$

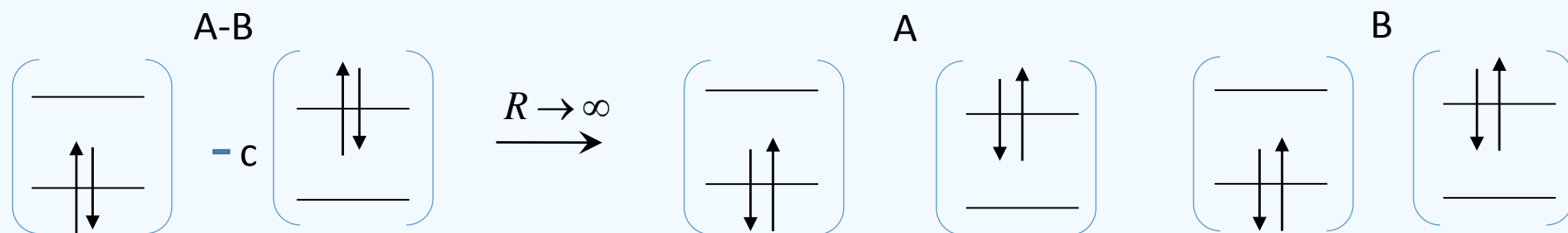
Розмірно-екстенсивні методи: ХФ, MPn, CC

Не мають точної розмірної екстенсивності: CI, MP4(SDQ)

# Molecular Dissociation in CID/CISD



# Molecular Dissociation in CCD/CCSD





# Метод квадратичної конфігураційної взаємодії QCISD

Дж. Попл (Gaussian)

$$\begin{aligned} |\Psi_{QCISD}\rangle = & |0\rangle + \sum_{i,a} C_i^a |i^a\rangle + \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} C_{ij}^{ab} |ij^{ab}\rangle + \\ & \sum_{\substack{i>j>k \\ a>b>c}} C_i^a C_{jk}^{bc} |ijk^{abc}\rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i>j>k>l \\ a>b>c>d}} C_{ij}^{ab} C_{kl}^{cd} |ijkl^{abcd}\rangle \end{aligned}$$

# Accuracy

## Comparison CI, MBPT, and CC

| Метод    | $E_{\text{FCI}} - E_{\text{метод}} \text{ mh}^*$ |
|----------|--|
| CID      | 29.5   |
| CISD     | 22.0   |
| CISDT    | 16.7   |
| MP2      | 27.8   |
| MP3      | 22.9   |
| MP4(SDQ) | 11.13  |
| MP4      | 5.89   |
| CCD      | 12.8   |
| CCSD     | 7.06   |
| CCSD(T)  | 1.15   |

\* mh = 1 millihartree =  $10^{-3}$  a.u. = 0.6275 kcal/mol

*To be continued*

Density Functional Theory