

Релятивистский метод связанных кластеров в пространстве Фока для систем с тремя открытыми оболочками

А. В. Олейниченко^{1,2}
А. В. Зайцевский^{1,2}, Л. В. Скрипников^{2,3}, Е. Элиав⁴

¹ НИЦ «Курчатовский Институт» – ПИЯФ, Гатчина, Россия

² Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

³ Физический факультет СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

⁴ School of Chemistry, Tel Aviv University, Tel Aviv, Israel

oleynichenko_av (at) pnpi.nrcki.ru
http://qchem.pnpi.spb.ru

18 ноября 2020 г.

Релятивистский метод связанных кластеров в пространстве Фока FS-RCC – наиболее перспективная основа для прецизионного моделирования электронной структуры молекул соединений тяжелых элементов в возбужденных состояниях

- концептуально простой
- относительно несложный в реализации
- приемлемая вычислительная сложность
- систематический подход к построению последовательно улучшаемых приближений

Решенные проблемы метода:

- учет трехкратных возбуждений – модель FS-CCSDT
Symmetry, 12(7), 1101 (2020)
- расчет свойств – конечно-разностный метод
Opt. Spectrosc. 124(4), 451 (2018); Symmetry, 12(11), 1845 (2020).

Но: максимум две открытые оболочки

Метод связанных кластеров в пространстве Фока

(Краткое напоминание)

SR-CC:

$$|\psi_0\rangle = e^T |\Phi_0\rangle$$

FS-MRCC:

$$|\psi_x\rangle = \{e^T\} \sum_I C_I |\Phi_I\rangle$$

(немного усложненный)
волновой оператор

динамическая
корреляция

МОДЕЛЬНЫЙ ВЕКТОР
линейная комбинация
детерминантов

статическая
корреляция

¹ Обзор группы методов MRCC: D. Lyakh et al. Chem. Rev. 112, 182 (2012)

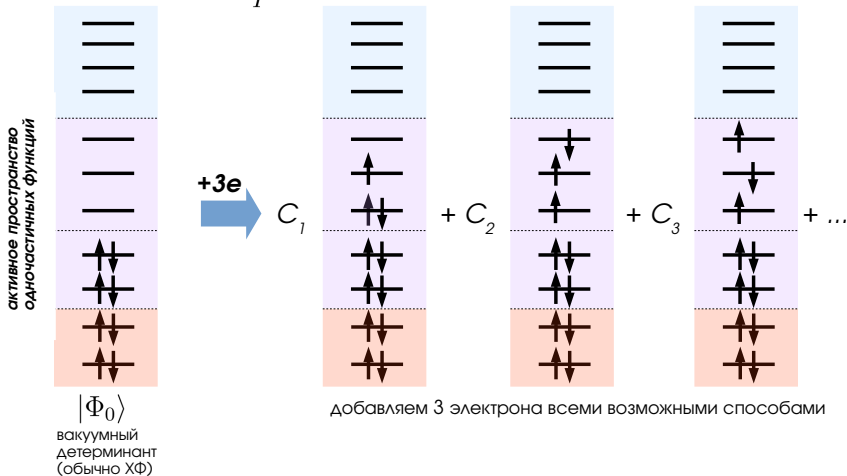
² FS-MRCC: I. Lindgren. Int. J. Quant Chem. 14, 33 (1978); A. Landau et al. CPL 313, 399 (1999)

Сектор $0h3r$ – три частицы над замкнутой оболочкой

$$|\psi_x\rangle = \{e^T\} \sum_I C_I |\Phi_I\rangle$$

Сектор **(0,3)**:

- 0 активных дырок
- 3 активных частицы



Пример: электронные состояния атома актиния

Данные из: NIST Atomic Spectra Database

Вакуумное состояние: $[Rn]6s^2$ для $0h1p$, $[Rn]$ для $0h3p$

	Configuration	Term	J	Level (cm ⁻¹)
0h1p	$6d7s^2$	a ² D	$3/2$	0.000
			$5/2$	2 231.432
0h1p	$7s^27p$	2p ^o	$1/2$	7 477.52
			$3/2$	12 276.75
0h3p	$6d^3(^3F)7s$	a ⁴ F	$3/2$	9 217.289
			$5/2$	9 863.588
			$7/2$	10 906.027
			$9/2$	12 078.062
0h3p	$6d7s(^3D)7p$	4F ^o	$3/2$	13 712.898
			$5/2$	14 940.715
			$7/2$	17 683.872
0h3p	$6d7s(^3D)7p$	4D ^o	$1/2$	17 199.710
			$3/2$	17 736.265
0h3p	$6d7s(^1D)7p$	2D ^o	$5/2$	17 950.709
			$3/2$	19 012.450

А еще: Bi, La, Lu, Lr, Pa, LiSr, CsYb, E121, E123, соединения Np, Pu, Am, ...

Уравнения метода FS-MRCC

- Волновой оператор:

$$\Omega = \{e^T\}$$

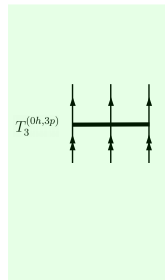
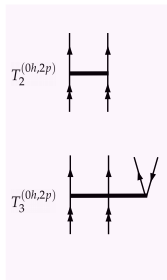
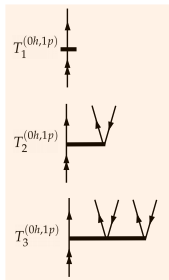
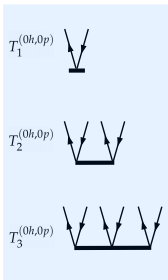
- Эффективный гамильтониан:

матрица
размерности M^{h+p} ,
 M – число активных
спинов

$$H_{eff}^{(h,p)} = P^{(h,p)} H \{e^T\} P^{(h,p)}$$

проектор на
модельное
пространство

- Кластерный оператор T в секторе (h, p) пространства Фока:



Сектор $0h3p$ – три частицы над замкнутой оболочкой

При переходе к сектору $0h3p$ в рамках модели CCSD ($T = T_1 + T_2$) нельзя построить новый кластерный оператор $T_{1,2}^{(0,3)}$

- нет $T^{(0,3)} \rightarrow$ не нужно решать амплитудные уравнения (быстро!)
- очень высокой точности ждать не приходится
- эффективный гамильтониан строится из молекулярных интегралов и амплитуд из более низких секторов ($h + p < 3$):

$$H_{eff}^{(0,3)}(CCSD) = P^{(0,3)} H_e T_1 + T_2 P^{(0,3)}$$

- код для амплитудных уравнений в $0h3p$ легко получается из кода для CCSDT в секторе $0h0p$

модели вплоть до FS-CCSDT($0h3p$) реализованы в программе EXP-T

Простейшая задача – атом азота

Почти все состояния можно описать моделью трех частиц над вакуумом $2s^2$

Все электроны коррелированы; базисный набор cc-pVTZ

FSCC: $N^{3+} \rightarrow N^{2+} (0h,1p) \rightarrow N^+ (0h,2p) \rightarrow N^0 (0h,3p)$

Активное пространство спинов: $2p$

Основное состояние: $^4S^o (2s^2 2p^3)$

		TEA				
		EOM-CCSD*	FS-CCSD	FS-CCSDT-1	FS-CCSDT	FCI
$^2D^o$	$2s^2 2p^3$	19100	19429	19212	20199	20275
	$\Delta FCI:$	1175	-856	1063	76	
$^2P^o$	$2s^2 2p^3$	23300	28904	28307	30490	30038
	$\Delta FCI:$	-6738	1134	1731	-452	

- точность повышает только полная модель CCSDT
- модель CCSDT-1 приводит к ухудшению результата!

* M. Musial et al, J. Chem. Phys. 137, 174102 (2012)

Продолжаем осознавать сектор (0h,3p): атомы La и Ac



Активное пространство: $6s5d$ – не требует сдвигов

La: (15s15p11d11f8g6h5i), 28e 2c-RECP

энергии уровней в см^{-1}

La, основное состояние $5d6s^2 \ ^2D_{3/2}$

Конф.	Терм	J	Эксп*	FS-CCSD	Откл
$5d6s^2$	2D	5/2	1053	1043	-10
$5d^2(^3F)6s$	4F	3/2	2668	3137	469
		5/2	3010	3474	464
		7/2	3495	3952	457
		9/2	4122	4571	449
$5d^2(^3F)6s$	2F	5/2	7012	8409	1397
		7/2	8052	9444	1392
$5d^2(^3P)6s$	4P	1/2	7231	8202	971
		3/2	7491	8449	958
		5/2	7680	8711	1031
$5d^2(^1D)6s$	2D	3/2	8446	9792	1346
		5/2	9184	10633	1449
$5d^2(^3P)6s$	2P	1/2	9044	10023	979
		3/2	9719	10894	1175
$5d^2(^1G)6s$	2G	9/2	9920	11031	1111
		7/2	9961	11101	1140

* J. E. Sansonetti, W. C. Martin, J. Phys. Chem. Ref. Data, 34, 1559 (2005)

Продолжаем осознавать сектор (0h,3p): атомы La и Ac



Активное пространство: $7s6d$ – не требует сдвигов

Ac: (15s14p10d8f6g5h4i), 60e 2c-RECP

энергии уровней в см^{-1}

Конф.	Терм	J	Эксп*	FS-CCSD	Откл
Ac ⁺ , основное состояние $7s^2 \ ^1S_0$					
6d7s	3D	1	4740	4974	234
		2	5267	5520	253
		3	7427	7699	272
6d7s	1D	2	9088	9438	350
6d ²	3F	2	13236	13637	401
		3	14949	15350	401
		4	16757	17216	459
		6d ²	3P	0	17737
1	19015	19613		598	
2	22199	23261		1062	
Ac, основное состояние $7s^2 6d \ ^2D_{3/2}$					
6d7s ²	2D	5/2	2231	2208	-23
6d ² 7s	4F	3/2	9217	9774	557
		5/2	9864	10426	562
		7/2	10906	11451	545
		9/2	12078	12641	563

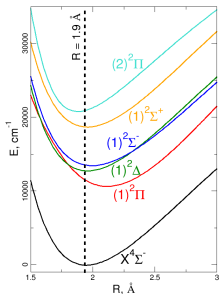
* J. E. Sansonetti, W. C. Martin, J. Phys. Chem. Ref. Data, 34, 1559 (2005)

Простая молекулярная задача: молекула LiC

Заморожены оболочки C(1s) и Li(1s); базисный набор cc-pVDZ; R = 1.9 Å

FSCC: LiC³⁺ → LiC²⁺ (0h,1p) → LiC⁺ (0h,2p) → LiC⁰ (0h,3p)

Активное пространство спинов: $\sigma + 2\pi$ (нет вторгающихся состояний)



Состояние	FCI, cm ⁻¹	отклонение от FCI, cm ⁻¹		
		FS-CCSD	FS-CCSDT-1	FS-CCSDT
X ⁴ Σ ⁻	0	0	0	0
(1) ² Π	12678	-749	-1473	448
(1) ² Δ	13471	-662	-1257	435
(1) ² Σ ⁻	15030	-1366	-599	200
(1) ² Σ ⁺	18333	425	-3315	1372
(2) ² Π	20583	191	-3428	1267

- FS-CCSDT-1 – резкое ухудшение точности относительно FS-CCSD
- FS-CCSDT – приемлемая точность для низколежащих состояний
- Проблемы с (1)²Σ⁺ и (2)²Π – маленькое модельное пространство

- Совместимость с техникой сдвигов энергетических знаменателей?
- Расчет свойств (HFS, дипольные моменты перехода)
- Расчеты тяжелых атомов в приближении CCSDT

Спасибо за внимание!

выражаю огромную благодарность:

Е. А. Бормотовой

Т. А. Исаеву

С. В. Козлову

А. В. Столярову

А. В. Титову

R. Ferber

L. Visscher