

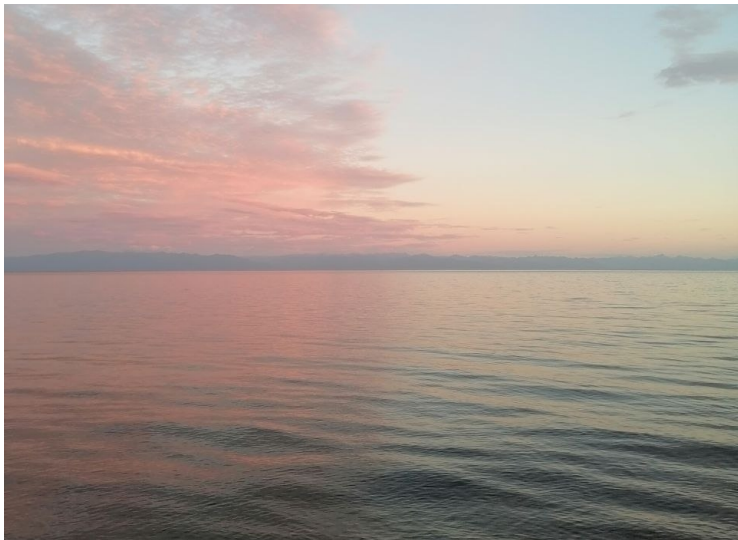
Матрицы плотности в релятивистской теории связанных кластеров

А. В. Олейниченко¹
Л. В. Скрипников^{1,2}, А. В. Зайцевский^{2,3}

¹ НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина
^{1,2} СПбГУ, Физический факультет, Санкт-Петербург
^{2,3} МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва

oleynichenko_av@pnpi.nrcki.ru
qchem.pnpi.spb.ru

28 июля 2022 г.



Литература

[1] T. Helgaker, P. Jorgensen, J. Olsen
[Molecular Electronic-Structure Theory](#)
John Wiley & Sons, Ltd, 2000

[2] I. Shavitt, R. J. Bartlett
[Many-Body Methods in Chemistry and Physics. MBPT and Coupled-Cluster Theory](#)
Cambridge University Press, 2009

[3] J. D. Watts, J. Gauss, R. J. Bartlett
[Coupled-cluster methods with noniterative triple excitations for restricted open-shell Hartree-Fock and other general single determinant reference functions. Energies and analytical gradients](#)
J. Chem. Phys. 98(11), 8718 (1993)

[4] A. Shee, L. Visscher, T. Saue
[Analytic one-electron properties at the 4-component relativistic coupled cluster level with inclusion of spin-orbit coupling](#)
J. Chem. Phys. 145(18), 184107 (2016)

Вычисление свойств

- ▶ оператор одноэлектронного свойства:

$$\hat{O} = \sum_{pq} O_{pq} a_p^\dagger a_q$$

- ▶ среднее значение в состоянии Ψ :

$$\langle O \rangle = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$$

- ▶ конечно-разностный метод:

$$\hat{H}' = \hat{H} + \lambda \hat{O}$$

$$\langle O \rangle = \frac{dE}{d\lambda}$$

Матрица плотности

- ▶ одночастичная матрица плотности для системы с N электронов:

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = N \int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi^*(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N$$

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{pq} D_{pq} \psi_p^*(\mathbf{r}') \psi_q(\mathbf{r})$$

- ▶ матричные элементы:

$$D_{pq} = \langle \Psi | a_p^\dagger a_q | \Psi \rangle$$

в базисе молекулярных спиноров $\{\psi_p(\mathbf{r})\}_1^N$
квадратная матрица $N \times N$

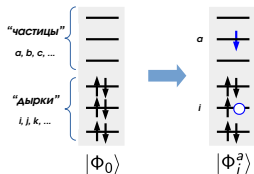
- ▶ среднее значение оператора свойства:

$$\langle O \rangle = \int O(\mathbf{r}) \gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{pq} D_{pq} O_{pq}$$

Метод связанных кластеров

Кластерный оператор

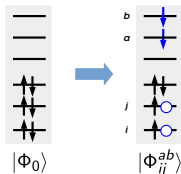
Однократные возбуждения:



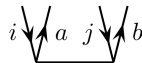
$$T_1 = \sum_{ia} t_i^a \{a_a^\dagger a_i\}$$



Двукратные возбуждения:



$$T_2 = \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} \{a_a^\dagger a_i a_b^\dagger a_j\}$$



Метод связанных кластеров

Энергия и амплитудные уравнения

- ▶ Точная волновая функция:

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

- ▶ Уравнение Блоха:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \Rightarrow (He^T)_c |\Phi_0\rangle = E_{corr} |\Phi_0\rangle$$

$(He^T)_c$ = все диаграммы связанные

$$E = E_{HF} + E_{corr}$$

- ▶ Проекция слева на $\langle\Phi_0| \Rightarrow$ выражение для энергии корреляции:

$$E_{corr} = \langle\Phi_0|(He^T)_c|\Phi_0\rangle$$

- ▶ Проекция слева на $\langle\Phi_i^a|, \langle\Phi_{ij}^{ab}| \Rightarrow$ уравнения на амплитуды (CCSD):

$$\begin{cases} \langle\Phi_i^a|(He^T)_c|\Phi_0\rangle = 0 \\ \langle\Phi_{ij}^{ab}|(He^T)_c|\Phi_0\rangle = 0 \end{cases}$$

Функционал энергии в методе связанных кластеров

Проблема:

метод невариационный \Rightarrow не работает теорема Гельмана-Фейнмана

$$\langle O \rangle = \frac{dE}{d\lambda} \neq \langle \Psi | \frac{dH}{d\lambda} | \Psi \rangle$$

дифференцировать амплитуды t совсем не хочется

Выход из ситуации: поиск условного экстремума по методу Лагранжа

$$\mathcal{L} = \underbrace{\langle \Phi_0 | (He^T)_c | \Phi_0 \rangle}_{E_{corr}} + \sum_I \lambda_I \underbrace{\langle \Phi_I | (He^T)_c | \Phi_0 \rangle}_{\text{ампл-е уравнения}}$$

λ_I – неопределенные множители Лагранжа, $I = ij\dots ab\dots$

дополнительные условия – амплитудные уравнения

Оператор девозбуждения Λ

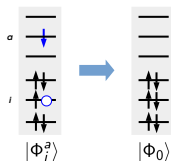
Перепишем в компактной форме:

$$\mathcal{L} = \langle \Phi_0 | (He^T)_c | \Phi_0 \rangle + \sum_I \lambda_I \langle \Phi_I | (He^T)_c | \Phi_0 \rangle$$

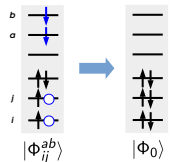
$$\Rightarrow$$

$$\mathcal{L} = \langle \Phi_0 | (1 + \Lambda) (He^T)_c | \Phi_0 \rangle$$

В рамках модели CCSD $\Lambda = \Lambda_1 + \Lambda_2$:



$$\Lambda_1 = \sum_{ia} \lambda_a^i \{ a_i^\dagger a_a \}$$



$$\Lambda_2 = \frac{1}{4} \sum_{ijab} \lambda_{ab}^{ij} \{ a_i^\dagger a_a a_j^\dagger a_b \}$$



Λ -уравнения для модели CCSD

$$\mathcal{L} = \langle \Phi_0 | (He^T)_c | \Phi_0 \rangle + \sum_I \lambda_I \langle \Phi_I | (He^T)_c | \Phi_0 \rangle$$

- ▶ дифференцируем по $\lambda_I \Rightarrow$ получаем амплитудные уравнения:

$$\langle \Phi_I | (He^T)_c | \Phi_0 \rangle = 0$$

- ▶ дифференцируем по $t_I \Rightarrow$ получаем уравнения на λ_I (Λ -уравнения):

$$\langle \Phi_0 | (He^T)_c + \Lambda (He^T)_c - E_{corr} | \Phi_I \rangle = 0$$

- ▶ избавляемся от E_{corr} :

$$\langle \Phi_0 | (He^T)_c | \Phi_I \rangle + \langle \Phi_0 | (\Lambda (He^T)_c)_c | \Phi_I \rangle + \underbrace{\sum_K \langle \Phi_0 | (He^T)_c | \Phi_K \rangle \langle \Phi_K | \Lambda | \Phi_I \rangle}_{\text{несвязанные диаграммы}} = 0$$

- ▶ линейные по Λ , но удобно решать методом Якоби
- ▶ вычислительная сложность: $O(N^6)$ для CCSD

Выражение для матрицы плотности в модели CCSD

- ▶ Дифференцируем по параметру возмущения λ не E , а \mathcal{L}
- ▶ Не учитываем орбитальную релаксацию $\Rightarrow \frac{dT}{d\lambda} = 0, \frac{d\Lambda}{d\lambda} = 0$
- ▶ Выражение для матричных элементов:

$$D_{pq} = \langle \Phi_0 | (1 + \Lambda) (\{a_p^\dagger a_q\} e^T)_c | \Phi_0 \rangle$$

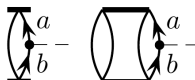
блок частица-дырка:



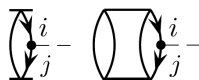
дырка-частица:



частица-частица:



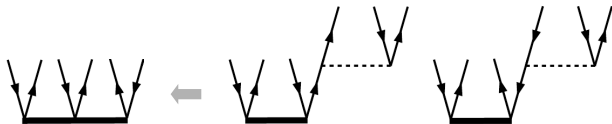
дырка-дырка:



- ▶ Матрица плотности неэрмитова!

Модель CCSD(T)

Оценка амплитуд трехкратных возбуждений



- ▶ алгебраическое выражение для амплитуд T_3 :

$$\varepsilon_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} = P(k/ij)P(a/bc) \sum_d t_{ij}^{ad} \langle bc||dk \rangle - P(i/jk)P(c/ab) \sum_m t_{im}^{ab} \langle mc||jk \rangle$$

- ▶ энергетические знаменатели:

$$\varepsilon_{ijk}^{abc} = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k - \varepsilon_a - \varepsilon_b - \varepsilon_c$$

- ▶ операторы перестановки:

$$P(i/jk) = 1 - P_{ij} - P_{ik}$$

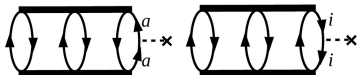
- ▶ $O(N^7)$ операций с плавающей запятой, N – число спиноров

Модель CCSD(T)

Поправка к энергии корреляции

$$E_{CCSD(T)} = E_{CCSD} + \underbrace{E_T + E_{ST} + E_{DT}}_{\Delta E(T)}$$

- ▶ вклад 4го порядка от T_3 из альтернативной формулы для энергии $E = \langle \Phi_0 | (e^{T^\dagger} H e^T)_c | \Phi_0 \rangle$:



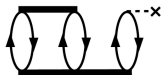
$$E_T = \frac{1}{36} \sum_{ijkabc} (t_{ijk}^{abc})^* t_{ijk}^{abc} \epsilon_{ijk}^{abc}$$

- ▶ дополнительный вклад T_3 в $T_1 \Rightarrow$ вклад в энергию:



$$E_{ST} = \frac{1}{4} \sum_{ia} (t_i^a)^* \sum_{jkbc} \langle jk || bc \rangle t_{ijk}^{abc}$$

- ▶ дополнительный вклад T_3 в $T_2 \Rightarrow$ вклад в энергию:

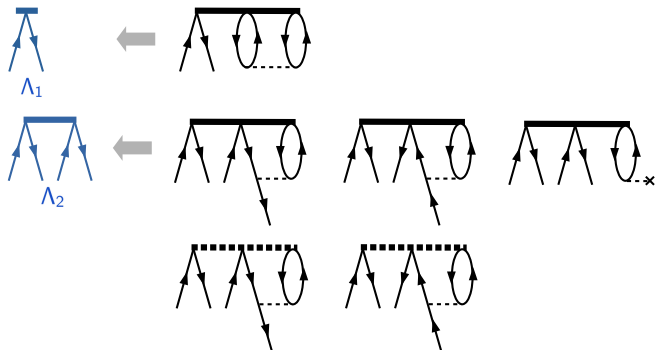


$$E_{DT} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} (t_{ij}^{ab})^* \sum_{kc} f_{kc} t_{ijk}^{abc}$$

Λ -уравнения для модели CCSD(T)

$$\mathcal{L} = E_{CCSD} + \underbrace{E_T + E_{ST} + E_{DT}}_{\Delta E(T)} + \sum_I \lambda_I \langle \Phi_I | (H e^T)_c | \Phi_0 \rangle$$

Дополнительные слагаемые в Λ -уравнениях CCSD:



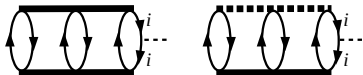
$$\epsilon_{ijk}^{abc} \times \text{Diagram} = \text{Diagram} + \text{Diagram}^*$$

The equation shows a diagram with a top horizontal line and three vertices, each with two outgoing lines, and a dashed line connecting the first two vertices. This is equal to the sum of two diagrams: the first is a diagram with a top horizontal line and three vertices, each with two outgoing lines, and a dashed line connecting the first two vertices; the second is a diagram with a top horizontal line and three vertices, each with two outgoing lines, and a dashed line connecting the last two vertices. The second diagram has an asterisk (*) next to it.

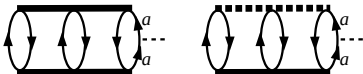
Выражение для матрицы плотности в модели CCSD(T)

$$\mathcal{L} = E_{CCSD} + \underbrace{E_T + E_{ST} + E_{DT}}_{\Delta E(T)} + \sum_I \lambda_I \langle \Phi_I | (He^T)_c | \Phi_0 \rangle$$

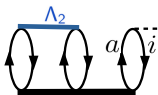
- ▶ вклад в диагональные «дырка-дырка» D_{ij} :



- ▶ вклад в диагональные «частица-частица» D_{aa} :



- ▶ вклад в недиагональные «частица-дырка» D_{ai} :



Программа EXP-T

- ▶ открытый исходный код: qchem.pnpri.spb.ru/exp-t
- ▶ крамерс-неограниченный релятивистский метод связанных кластеров
- ▶ для открытых оболочек: MR-CC в пространстве Фока
- ▶ модели CCSD, CCSD(T), CCSDT-1,2,3, CCSDT
- ▶ симметрия: подгруппы D_{2h} , а также $D_{\infty h}$, $C_{\infty v}$
- ▶ быстрое конструирование кода для новых моделей

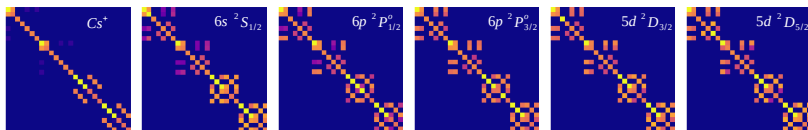
- ▶ аналитические матрицы плотности для CCSD и CCSD(T)
- ▶ расчёт натуральных орбиталей

Приложение 1: базисные наборы

Атомные натуральные орбитали (ANO)

- ▶ многие состояния атомов являются однодетерминантными
⇒ применимы CCSD, CCSD(T)
- ▶ матрицы плотности нескольких состояний можно усреднить
- ▶ диагонализация ⇒ натуральные орбитали (спиноры)
- ▶ заселённость ANO \sim её “значимость” в сжатом базисе
- ▶ эффективные и компактные базисные наборы

Пример: усреднение матриц плотности, атом Cs



P.-O. Widmark, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta*, 77, 291 (1990)

Приложение 1: базисные наборы

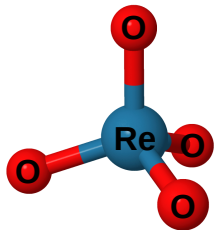
Базис для описания низколежащих состояний атома цезия

[см ⁻¹]	IP	6p P _{1/2} ^o	6p P _{3/2} ^o	5d D _{3/2} ^o	5d D _{5/2} ^o
базис примитивных ф-ций	31466	11237	11787	14572	14670
отклонение от базиса примитивных функций:					
ANO, скал.-рел. CCSD	-80	-52	-57	-29	-30
ANO, рел. CCSD	-62	-41	-44	-13	-14
ANO, рел. CCSD(T)	-75	-44	-48	-1	-5
эксперимент	31406	11178	11732	14499	14597

Расчёты выполнены в рамках приближения FS-CCSD
Полулокальный псевдопотенциал, 28e в остане, без QED
Заморожены оболочки 4s, 4p, 4d
Несжатый базис: (14s14p10d6f5g5h3i)
Сжатый базис: [7s8p7d4f3g2h1i]

Приложение 2: константа экранирования ядра Re в ReO_4^-

L. V. Skripnikov, S. D. Prosyak. Refined nuclear magnetic dipole moment of rhenium: ^{187}Re and ^{187}Re .
arXiv:2204.13015 [physics.atom-ph]



- ▶ Константа экранирования формально задаётся смешанной производной:

$$\sigma_{ij}^{\text{Re}} = \frac{\partial^2 E}{\partial B_i \partial \mu_{\text{Re},j}}$$

- ▶ Возмущение 1: взаимодействие с внешним магнитным полем

$$H_B = \frac{1}{2} \mathbf{B} \cdot [(\mathbf{r} - \mathbf{R}_O) \times \boldsymbol{\alpha}]$$

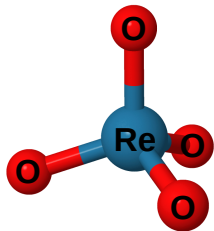
(\mathbf{R}_O – центр системы координат)

- ▶ Возмущение 2: сверхтонкое взаимодействие

$$H_{\text{hf}} = \mu_{\text{Re}} \cdot \frac{[(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\text{Re}}) \times \boldsymbol{\alpha}]}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\text{Re}}|^3}$$

Приложение 2: константа экранирования ядра Re в ReO_4^-

L. V. Skripnikov, S. D. Prosyak. Refined nuclear magnetic dipole moment of rhenium: ^{187}Re and ^{187}Re .
arXiv:2204.13015 [physics.atom-ph]



- ▶ операторы H_B , H_{hf} – T -нечётные
⇒ аналитический расчёт в DIRAC невозможен
- ▶ “парамагнитный” вклад в σ
⇒ вклад «положительного» спектра
- ▶ приближение CCSD, 710 спинов
- ▶ численная вторая производная (метод конечных разностей):

$$\sigma = 3678 \text{ м.д.}$$

- ▶ аналитический расчёт $\langle \Psi | H_B | \Psi \rangle$
+ численное дифференцирование:

$$\sigma = 3675 \text{ м.д.}$$

- ▶ метод конечных разностей: максимум вторая производная
- ▶ аналитический метод + численное дифференцирование: третьи производные энергии ⇒ гиперполяризуемость, ...

Дальнейшие планы

- ▶ оптимизация кода
⇒ особенно актуально для CCSD(T)
- ▶ матрица плотности для CCSDT
- ▶ реализация матриц плотности для FS-RCC в нетривиальных секторах
- ▶ базисные наборы для обобщенных релятивистских псевдопотенциалов (GRPP)
⇒ позволит GRPP стать стандартом высокоточного моделирования
- ▶ применение к расчёту свойств, определяющихся через вторые и третьи производные энергии
⇒ тензор экранирования, гиперполяризуемость P,T-нечетные свойства, ...
- ▶ геометрические градиенты ⇒ оптимизация для дефектов в кристалле
- ▶ градиенты от интегралов оператора GRPP на гауссовых функциях