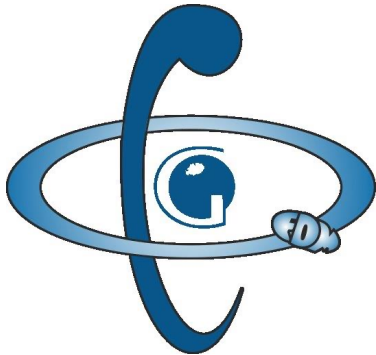


О перспективах развития квантовой химии магнитных и оптических материалов с использованием классических и квантовых компьютеров

Анатолий Владимирович Титов

НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ
<http://qchem.pnpi.spb.ru>



*Отдел
квантовой
физики и
химии*

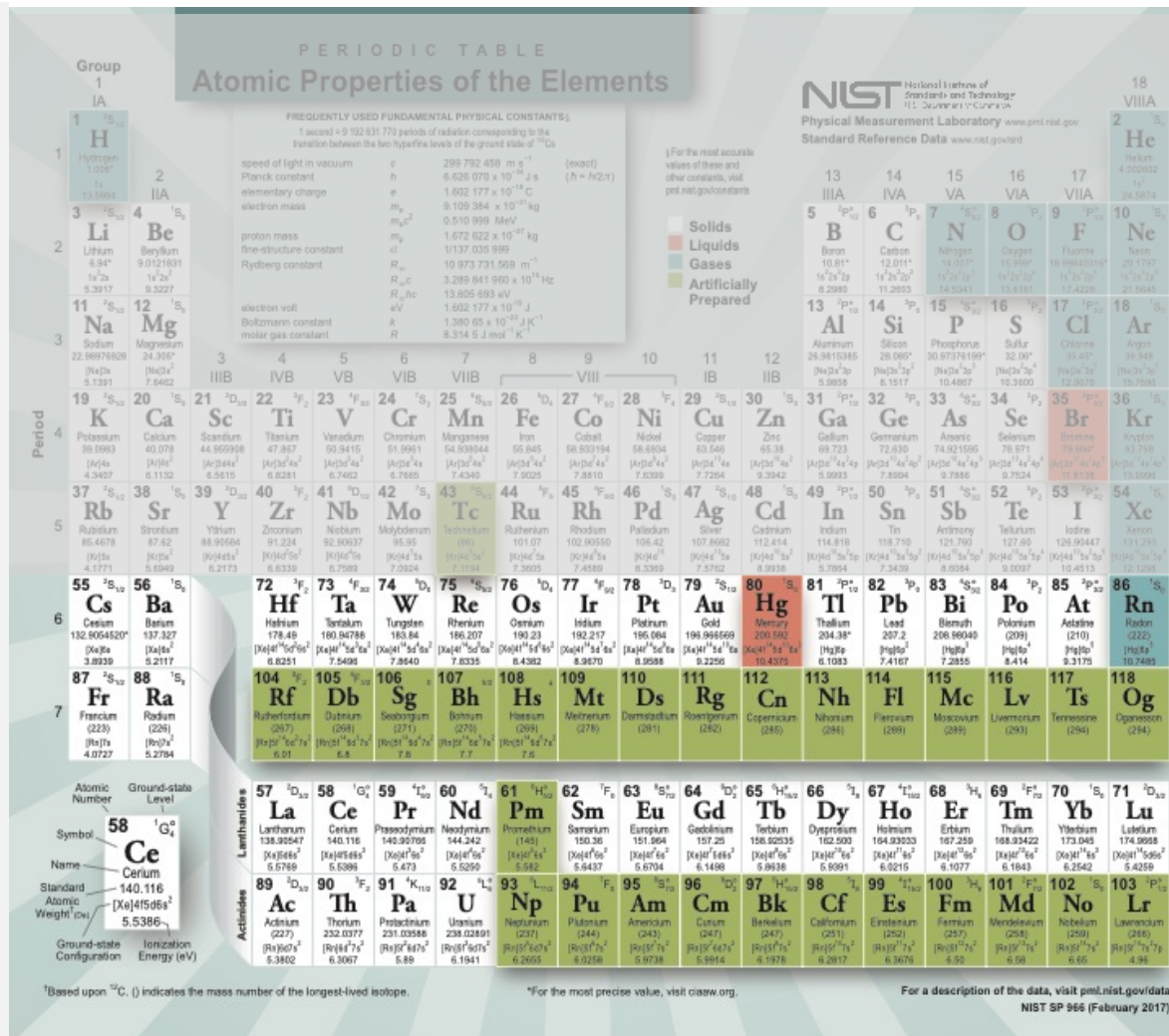
*Отделение перспективных разработок НИЦ «КИ» – ПИЯФ, Гатчина
Кафедра квантовой механики СПбГУ, Петродворец, С.-Петербург*

Фундаментальная проблема

Теоретическое изучение электронных структур и интерпретация результатов экспериментальных методов анализа свойств и структуры химических соединений, содержащих элементы нижней половины таблицы Менделеева (Z=55-118).

Из этих 64 элементов только 10 – обычные s,p-элементы, а остальные –

тяжелые переходные металлы (d-элементы), лантаноиды и актиноиды (f-элементы), а также сверхтяжелые элементы.



Материалы с тяжелыми атомами: современные вызовы (на которые помогут дать ответ разрабатываемые нами теоретические подходы)

Некоторые актуальные задачи:

- ✓ **оптические свойства материалов**: солнечная энергетика, фотовольтаика (перовскиты); источники света; рабочие среды лазеров; хромофоры, люминофоры (флуорофоры);
- ✓ **магнитная структура материалов**, точечные дефекты, содержащие **d-, f-элементы**;
- ✓ **Th-229 в материалах** (ядерные часы и проблема вариации «фундаментальных постоянных»);
- ✓ атомные и молекулярные **структуры в матрицах** (молекулы в матрицах **Ar, Kr, H₂** и других; дискретные бризёры, химеры, молекулярные роторы, **XV-центры в алмазе (X=N, Ge, Pa, ...)**);
- ✓ создание **новых функционализированных материалов** на основе **d- и f-элементов**;
- ✓ металлоорганические структуры, функционализированные фуллерены с **d- и f-элементами** в качестве **радиоактивных меток**, контрастов для **MPT** и препаратов **ядерной медицины**;
- ✓ диагностика и прогнозирование эволюции состояния атомов актинидов, разработка матриц для **долговременной иммобилизации высокоактивных ядерных отходов**;
- ✓ моделирование **адсорбции** соединений (сверх)тяжелых элементов на различных поверхностях;
- ✓ **поиск «новой физики»** (*T*-неинвариантность, темная материя) с использованием кристаллов;
- ✓ **(ультра)холодная физика/химия**, лазерное охлаждение молекул с тяжелыми атомами;

...

Экспериментальные методы исследования материалов

- Ядерный магнитный резонанс (ЯМР):

- тяжелые ядра → малые гиромагнитные отношения;
- большие времена для набора статистики;
- твердые тела → сложно применять из-за больших ширин линий.

- Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР):

- требуются парамагнитные центры, спиновые метки (не сработал для Ce, U, Th).

- Ядерный гамма-резонанс (эффект Мессбауэра):

- необходимы мессбауэровские изотопы, для актиноидов их мало (U: 234-6-8; Pu: 239,240).

- (Рентгеновская) фотоэлектронная спектроскопия ((P)ФЭС):

- только приповерхностный слой (до $\sim 50 \text{ \AA}$) может быть исследован.

- Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (РАС), XES: EXAFS, XANES:

- универсален, но не всегда достаточно высокое разрешение для атомов с близкими Z .

- Рентгеновская эмиссионная (флуоресцентная) спектроскопия (РЭ[Ф]С):

- универсален, трудности с теор. интерпретацией и чувствительностью; работает для d, f -элементов; измеряется ~ 10 параметров электрон. плотности на разных масштабах!

- μ SR- & MuSR- спектроскопия (antimuon= μ^+ & Muonium= $\mu^+ - e^-$ Spin Resonance)

- локальная магнитная структура материалов; трудности интерпрет. для d, f -элементов.

- Новая эпоха: XFEL, синхротроны и др.: необходима теор. интерпретация!

Методы эффективного описания кристаллов

(см. обсуждение методов в [D. Maltsev et al., *Sci.Rep.*, 15 (1), 10645 (2025)] и ссылках)

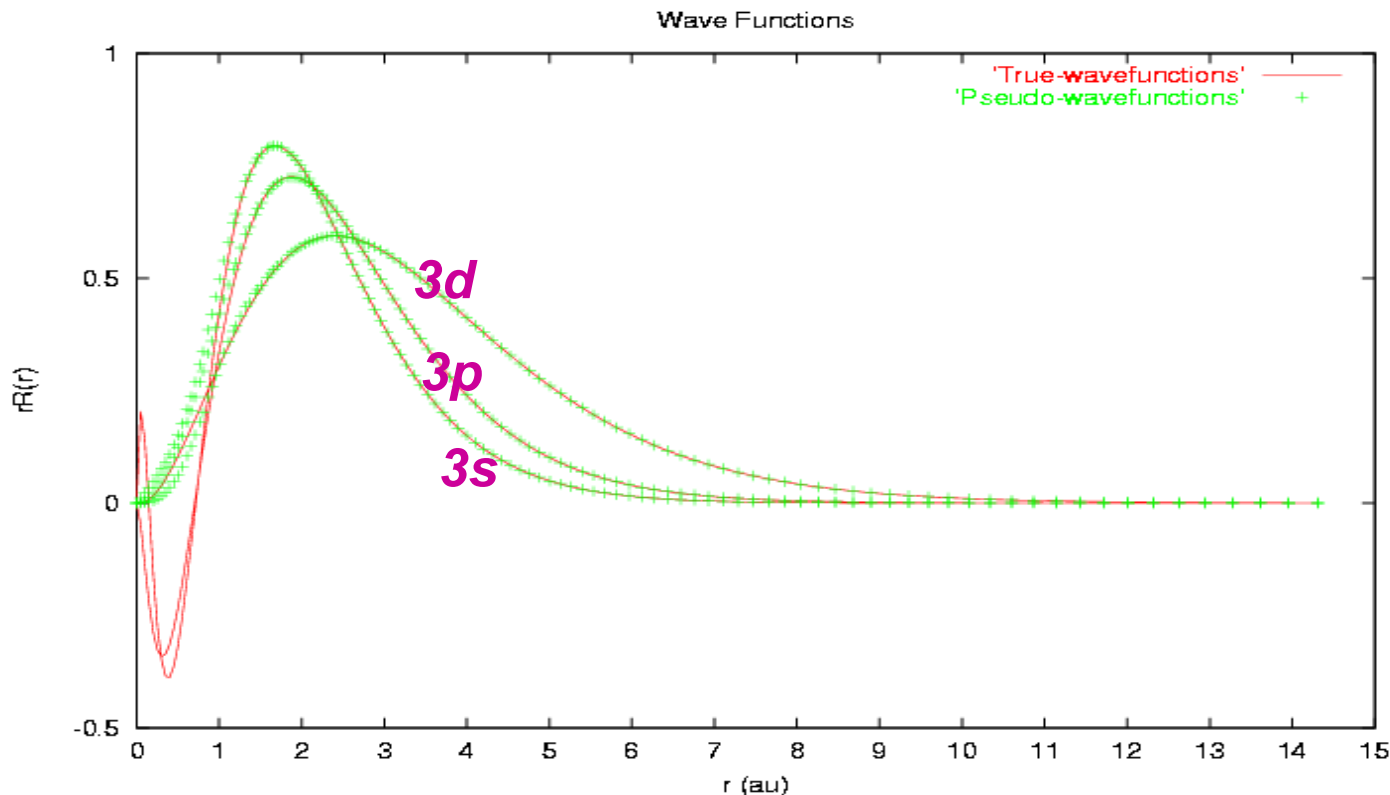
- Эффективные гамильтонианы, используемые при изучении твердых тел, такие как динамическая теория среднего поля (**DMFT**); теория внедрения для матрицы плотности (**DMET**); **GW**-метод, метод ренормгруппы (**DMRG**) и т.д., требуют некоторого предварительного знания электронной структуры соединений *d*- и *f*-элементов (обычно в рамках **DFT**)
- **WFT-in-DFT** – комбинирование **WFT** (*wave-function theory*) для основного кластера и **DFT** для окружения [S. Höfener et al., JCP 136, 044104 (2012)]
- Построение сферически-несимметричных ПП для атомов на границе кластера – только часть атомных состояний учит. явно (**AIMP**, Абаренков)
- Использование “универсальных large-core” ПП для атомов окружения на границе кластера и потенциалов Маделунга для других атомов окружения [Winter et al., JCP 86, 3549 (1987) - “Cu⁺ impurity in a NaF host”] – НО! низкая точность модели...

Однако все эти подходы дают точность хуже, чем 0.1 eV – в целом это недостаточно для соединений *d*, *f*-элементов, поскольку практически нельзя моделировать фрагменты только с первой координационной сферой и с использованием прецизионных методов (*wave-function theory*, **WFT).**

Shape-consistent (ShC) / norm-conserving RPPs (основная компонента GRPP; малые компоненты исключены)

$$U^{semilocal} = V_{L+1,J}(r) + \sum_{l=0}^L \sum_{j=l-1/2}^{l+1/2} [V_{lj}(r) - V_{Lj}(r)] \sum_{m=-l}^{m=+l} |ljm\rangle\langle ljm| ,$$

L – максимальное значение l для занятых остовных оболочек,
явно исключенных из расчета с псевдопотенциалом



Основное состояние атома кремния ($Z=14$): $[1s^2 2s^2 2p^6] 3s^2 3p^2 3d^0$
c o r e v a l e n c e

Что требуется для расчета многоатомных соединений (материалов) с *d*, *f*-элементами?

Соединения *f*- и тяжелых *d*-элементов являются наиболее сложными, необходимо использовать **релятивистскую квантовую механику**.

Структуры могут быть экзотическими;

некоторые характеристики нельзя измерить.

Что требуется:

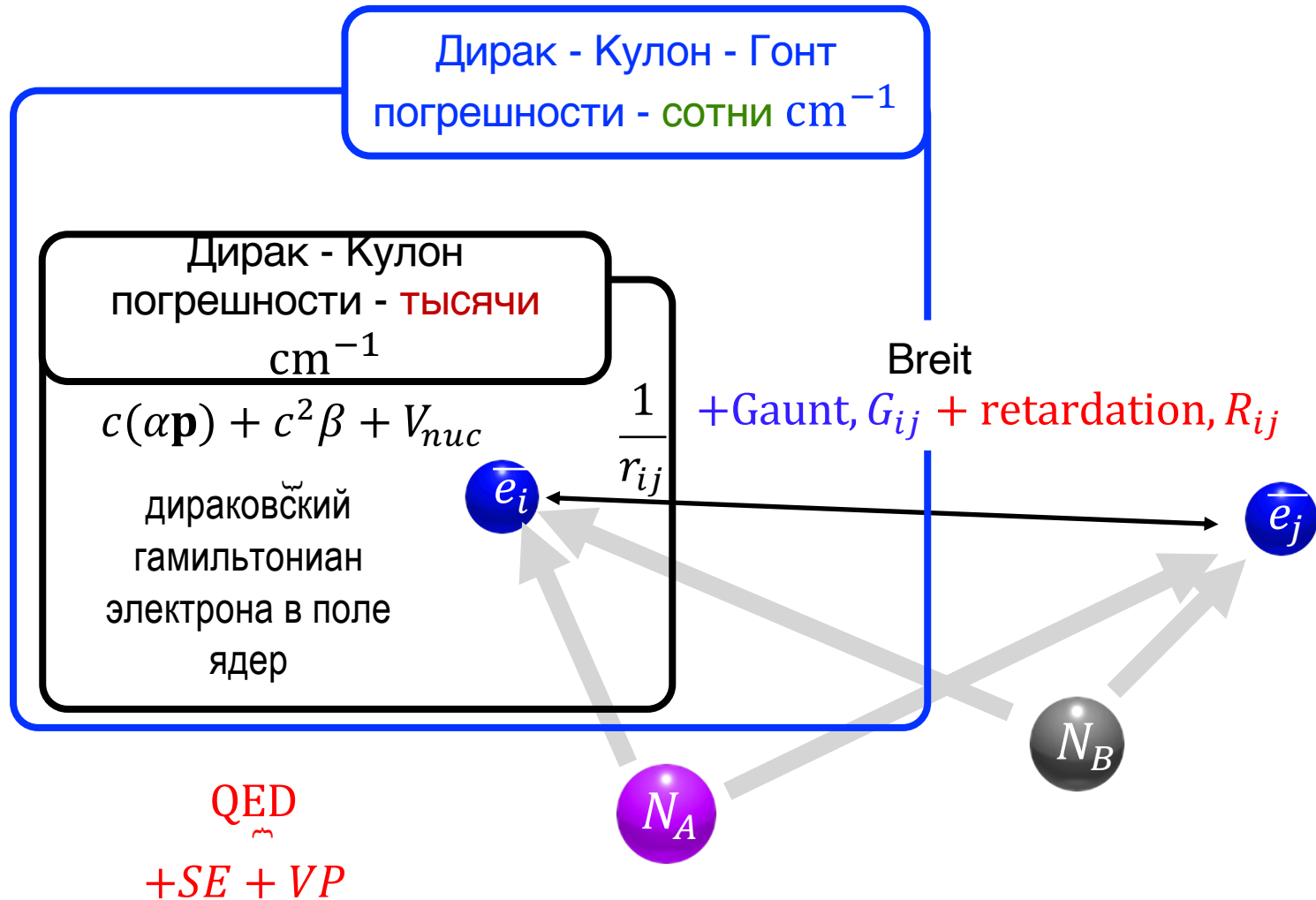
- эффективный учет релятивистских эффектов (+ Брейт + иногда КЭД);
- достаточно большие размеры атомарных базисов;
- много электронов в *d*, *f*-элементах должно быть закоррелировано и максимально возможный уровень учета электронной корреляции:

Учет электронной корреляции:

- системы с ~10 атомами (1-я координационная сфера кристалла) – расчеты высокоточными релятивистскими методами (теория связанных кластеров)
- системы с ~100 атомами – расчеты в рамках теории возмущений или DFT

НО точность современных корреляционных методов для соединений *d*, *f*-элементов в целом ниже типичных расстояний между термами *d*, *f*-элементов (~0.1 эВ)!

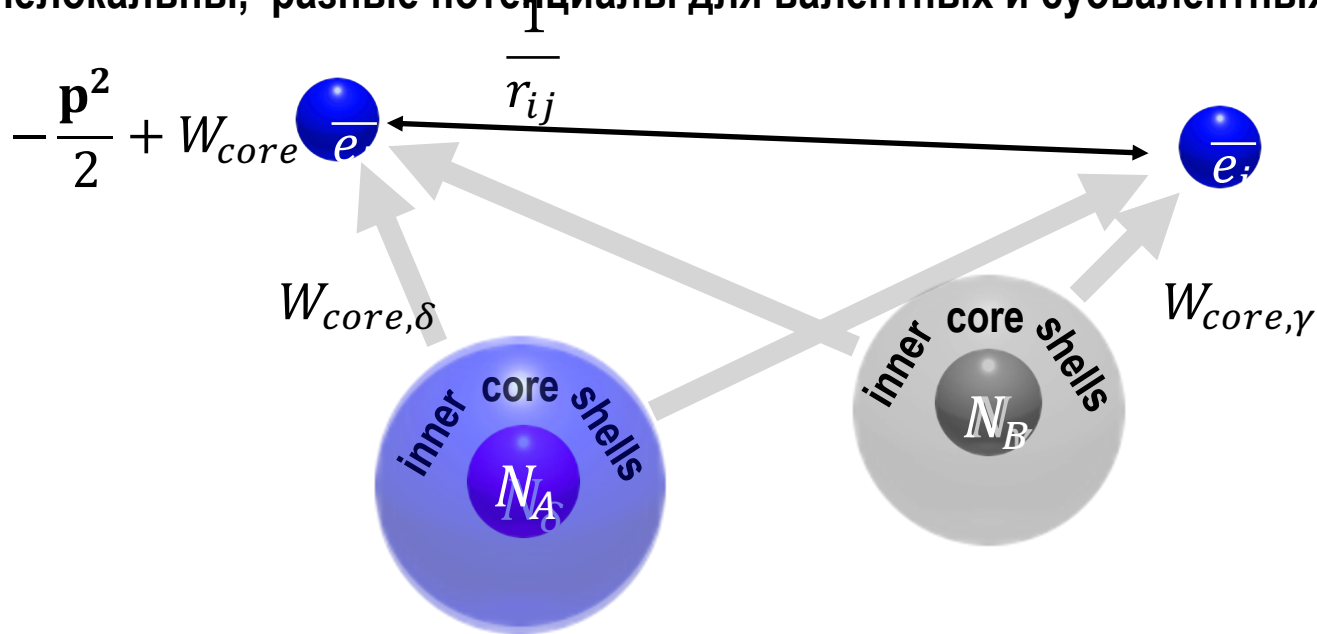
Базовая релятивистская модель



Обобщенные релятивистские псевдопотенциалы (GRPP)

Generalized (Gatchina) relativistic pseudopotentials (GRPP):

- состояния подсистемы валентных **и субвалентных** / "внешних остовных" электронов
- "нерелятивистские" электроны в сложно устроенном поле
- релятивистские эффекты (включая Брейта) имитируются **одночастичными** W_{core}
- W_{core} **нелокальны**, разные потенциалы для валентных и субвалентных электронов



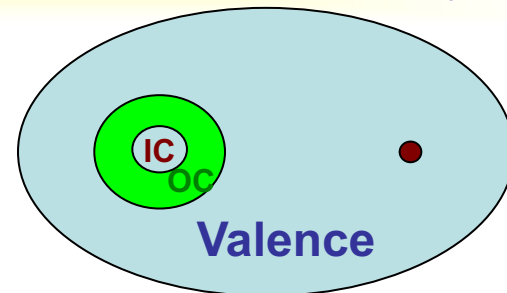
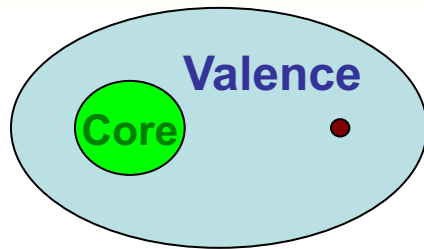
+ удаляемых оболочек мало (tiny-core GRPP, 28 \bar{e} для актинидов) **или нет вовсе** (empty-core GRPP для легких элементов)

+ включены КЭД эффекты

Mosyagin et al JQSRT 263 107532 (2021)

Zaitsevskii et al Int J Quantum Chem 123, e27077 (2023)

Релятивистские III: полулокальные vs. обобщенные



Гатчина

ПИЯФ

ОКФХ

«стандартные» РПП:

Разбиение пространства электронов:

core / valence

Операторы ПП:

**радиально-локальные
сепарабельные**

Huzinaga-type PPs (AIMPs)

**Ошибки ~ 0.1 ÷ 0.3 эВ –
плохо предсказуемы
(источники: операторы ПП,
сглаживание, замораживание)**

обобщенный РПП (GRPP):

**innercore (IC) /
outercore (OC) /
valence (V)**

**Обобщенный ПП оператор
+ доп.поправки**

**Ошибки ~ 0.01 ÷ 0.03 eV:
предсказуемы и устраняемы!
(источник: **сглаживание+замораж.**;
построена полная теория)**

В ОКФХ ПИЯФ разработана библиотека программ LIBGRPP

GRPP для тория \leftrightarrow Дирак-Кулон (+ Брейт + КЭД): молекула ThO

энергии вертикальных возбуждений

все электроны
4с спиноры

vs

GRPP
2с спиноры

модель Дирака - Кулона - Гонта эквивалентные реалистичные базисы одинаковый и высокий уровень описания электронных корреляций

GRPP построен исходя из той же модели

✓ погрешность GRPP: десятки cm^{-1}

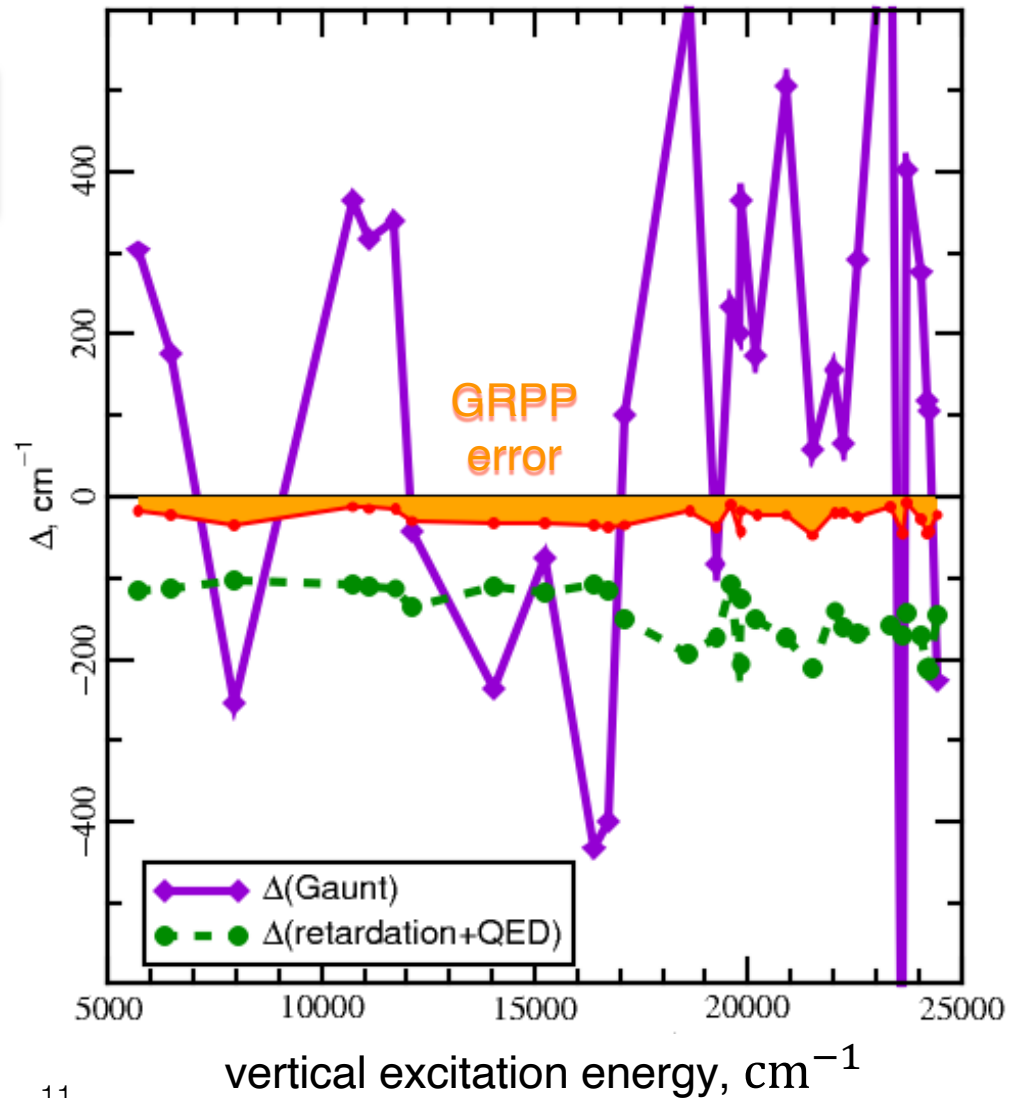
✓ пренебрежение G_{ij} много хуже

\Rightarrow ~~4с Дирак - Кулон~~

✓ пренебрежение КЭД заметно хуже

\Rightarrow ~~4с Дирак - Кулон - Гонт~~

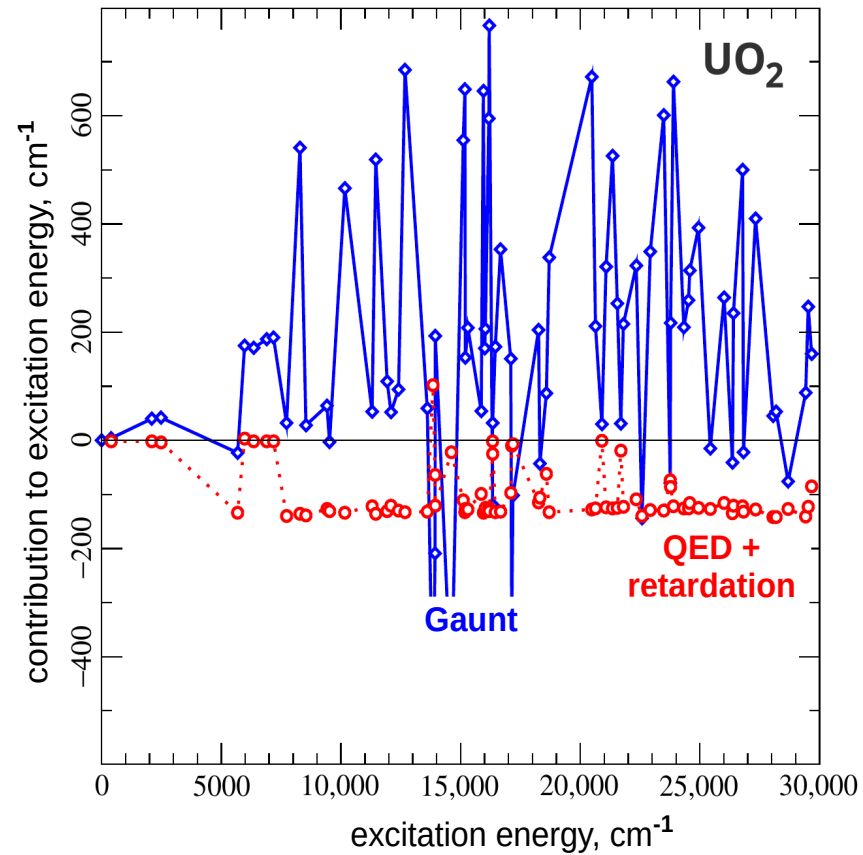
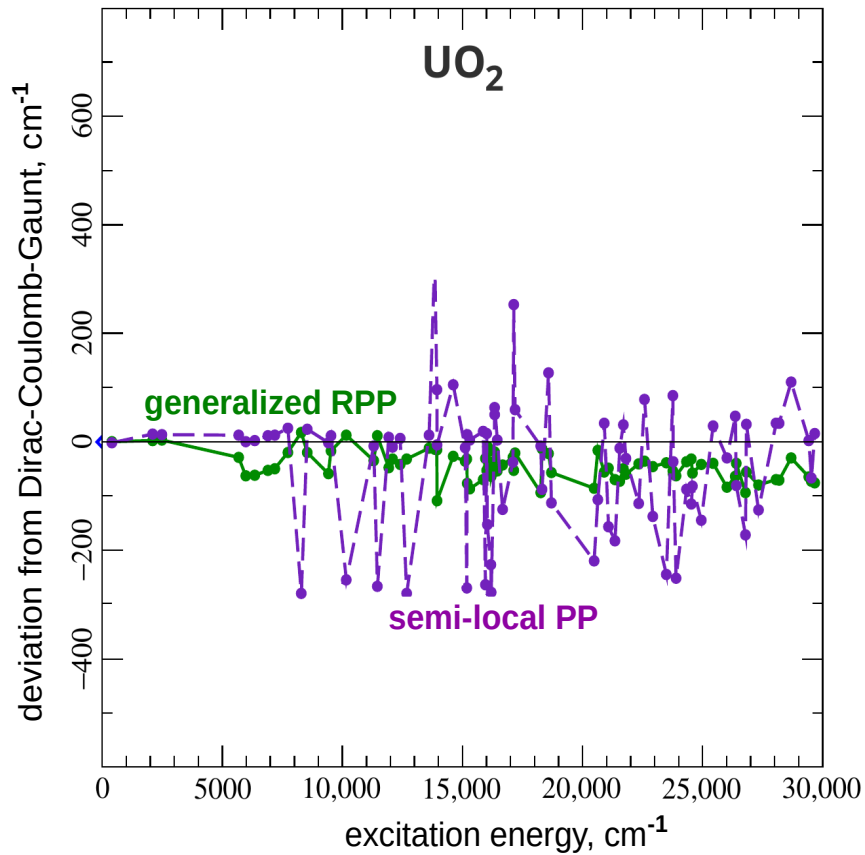
[Oleynichenko et al., *Symmetry* 15, 197 (2023)]



GRPP для урана \leftrightarrow Дирак-Кулон (+ Брейт + КЭД): молекула UO_2

Вертикальные энергии возбуждения в рамках IH FS RCC

[Oleynichenko et al., *Symmetry* 15, 197 (2023)]



FS-RCCSD calculation: $\text{UO}_2^{2+} (0h0p) \rightarrow \text{UO}_2^+ (0h1p) \rightarrow \text{UO}_2 (0h2p)$

Main model space comprised the $\approx 7s5f, 5f^2, 6d5f, 7p5f$ configurations of U
For details, see: A. V. Oleynichenko et al, *Symmetry*, 15, 197 (2023)

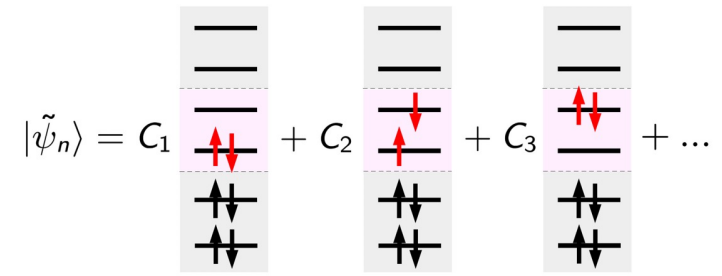
Новые варианты (релятивистской) теории связанных кластеров

Параметризация электронной волновой функции:

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

(немного усложненный) волновой оператор

модельный вектор
линейная комбинация детерминантов



- волновой оператор $\Omega = \{e^T\} \Rightarrow$ динамическая корреляция
- модельный вектор $|\tilde{\psi}\rangle = \sum_I C_I |\Phi_I\rangle \Rightarrow$ статическая корреляция

- ✓ самый точный метод моделирования электронной структуры из существующих сейчас
- ✓ предсказуемая и регулируемая точность (модели CCSD \rightarrow CCSD(T) \rightarrow CCSDT-1 \rightarrow CCSDT \rightarrow ...)
- ✓ совместим с релятивистским описанием (в отличие от «стандартных» DFT)
- ✓ позволяет рассчитывать основное и возбужденные состояния \rightarrow оптические свойства
- ✓ совместим с квантовыми вычислениями (UCC, см. далее)
- ✓ НО: высокая вычислительная сложность: минимум $O(N^{6-8})$, N — размер одноэлектронного базиса

✓ в расчётах атомов и (небольших) молекул нами была достигнута **точность расчёта энергий возбуждения ~ 0.05 (CCSD) - 0.01 (CCSDT) эВ и лучше!**

[A. V. Oleynichenko et al, Symmetry, 12(7), 1101 (2020)]

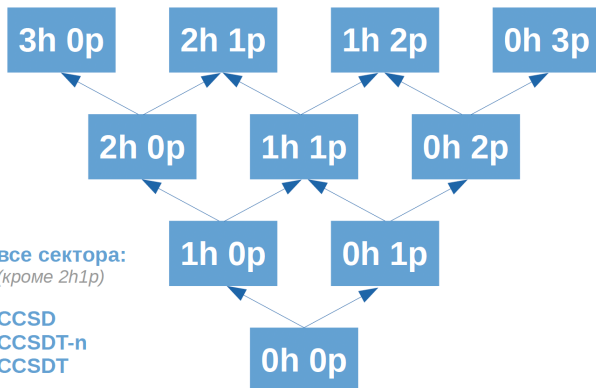
Программная реализация методов связанных кластеров: пакет программ EXP-T

В Отделе квантовой физики и химии НИЦ “Курчатовский институт” - ПИЯФ разработан уникальный программный комплекс EXP-T:

- ✓ позволяет моделировать атомы, молекулы, примеси в твёрдом теле
- ✓ системы с открытыми оболочками: MR-CC в пространстве Фока
- ✓ релятивистские модели CCSD, CCSD(T), CCSDT-1,2,3, CCSDT
- ✓ аналитические матрицы плотности → расчёт любых (пока одноэлектронных) свойств
- ✓ возможность быстрой разработки и реализации новых моделей
- ✓ оптические свойства: интенсивности в спектрах
- ✓ параллелизация: **OpenMP**

✓ <http://www.qchem.pnpi.spb.ru/expt>

✓ доступные типы электронных состояний:



✓ ввод - параметры расчёта:

```
sector 1h0p
model ccsd
nacth 8

# технические детали: память, сходимость, потоки
disk_usage 0
diis 100
memory 3000 gb
nthreads 14
div_thresh 1e9
flush 1 iter
maxiter 200

# перезапуск расчёта с сошедшими амплитуд
reuse 2-integrals amplitudes
skip 0h0p
arith complex
print "model vectors"

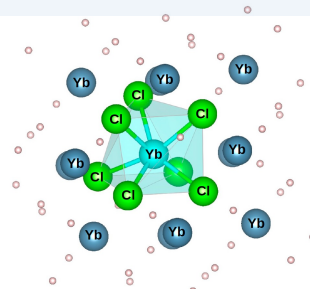
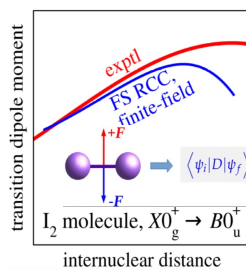
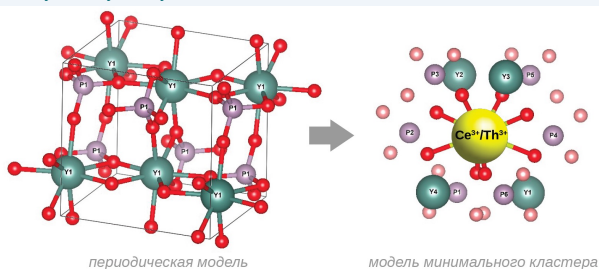
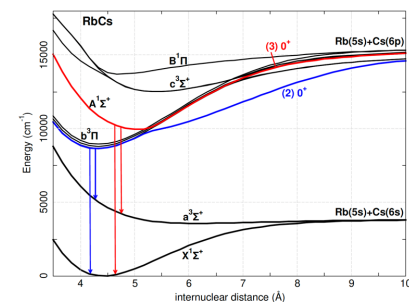
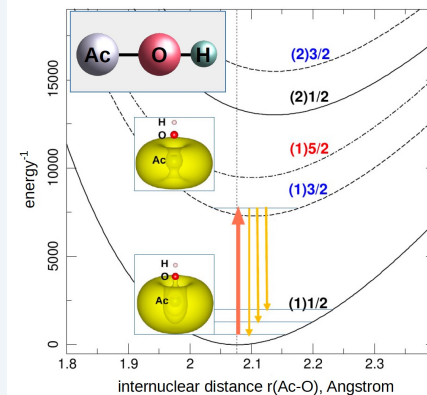
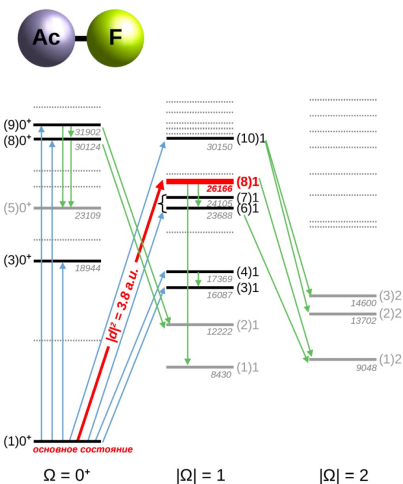
# расчёт моментов переходов
mdprop "XDIPLEN" sym lu+ approx 2 0 scheme non-hermitian
mdprop "XDIPLEN" sym lu- approx 2 0 scheme non-hermitian
mdprop "YDIPLEN" sym lu+ approx 2 0 scheme non-hermitian
mdprop "YDIPLEN" sym lu- approx 2 0 scheme non-hermitian
mdprop "ZDIPLEN" sym 0u approx 2 0 scheme non-hermitian
```

✓ выдача - спектр и свойства:

Rel eigv, cm-1	deg	symmetry
0.000000	4	1/2u+ 1/2u-
22141.469757	4	1/2u+ 1/2u-
22298.291638	6	1/2u+ 1/2u-
34542.677378	2	1/2u+ 1/2u-
34718.627622	4	1/2u+ 1/2u-
115571.167082	6	1/2g+ 1/2g-
116532.691522	4	1/2g+ 1/2g-
117081.416957	2	1/2g+ 1/2g-
154299.331443	4	1/2g+ 1/2g-
154325.441419	6	1/2g+ 1/2g-
188031.793535	2	1/2g+ 1/2g-
204388.732399	4	1/2g+ 1/2g-
205567.190625	2	1/2g+ 1/2g-
294868.077061	4	1/2u+ 1/2u-
296444.668672	2	1/2u+ 1/2u-

Релятивистская теория связанных кластеров и пакет EXR-T: практические приложения

- ✓ электронные состояния / **оптический спектр (атомы)**:
Ar0/1+/2+/3+, Xe, Sr, Ra, Lu+, Tl0/1+, Pb, Th0/1+/2+, Cn, Nh, Fl, Og
- ✓ электронные состояния / **оптический спектр (небольшие молекулы)**:
CaF, I₂, Ar₂^{1+/2+}, Xe₂, TlH, TlO, KCs, RbCs, RaCl, RaF, AcF, ThO, UO₂, UF₆
впервые предсказаны спектры AcF и RaCl
- ✓ **метод связанных кластеров впервые** применён для расчётов оптических спектров **допированных кристаллов**:
Ce³⁺:YPO₄, Th³⁺:YPO₄, YbF_{2/3}, YbCl_{2/3}
- ✓ впервые предсказаны **лазерно-охлаждаемые молекулы**:
AcOH⁺, RaNCH⁺, RaNH₃⁺, RaNCCH₃⁺
- ✓ поиск **Новой физики** за пределами Стандартной модели:
AcOH⁺, ThF⁺, YbOH, TaO⁺
- ✓ уникальные по точности расчёты **сверхтонкой структуры** (погр. < 1%):
Si, Zn, Bi, KCs



Погрешности в энергиях возбуждений для переходов из основного состояния атома урана для полулокальных ПП с 14-ю валентными электронами (см⁻¹)

**14-ve (14 вал. эл-нов)
псевдопотенциалы
для атома урана (U):**

core (C) (остовные):
[... 5s² 5p⁶ 5d¹⁰]

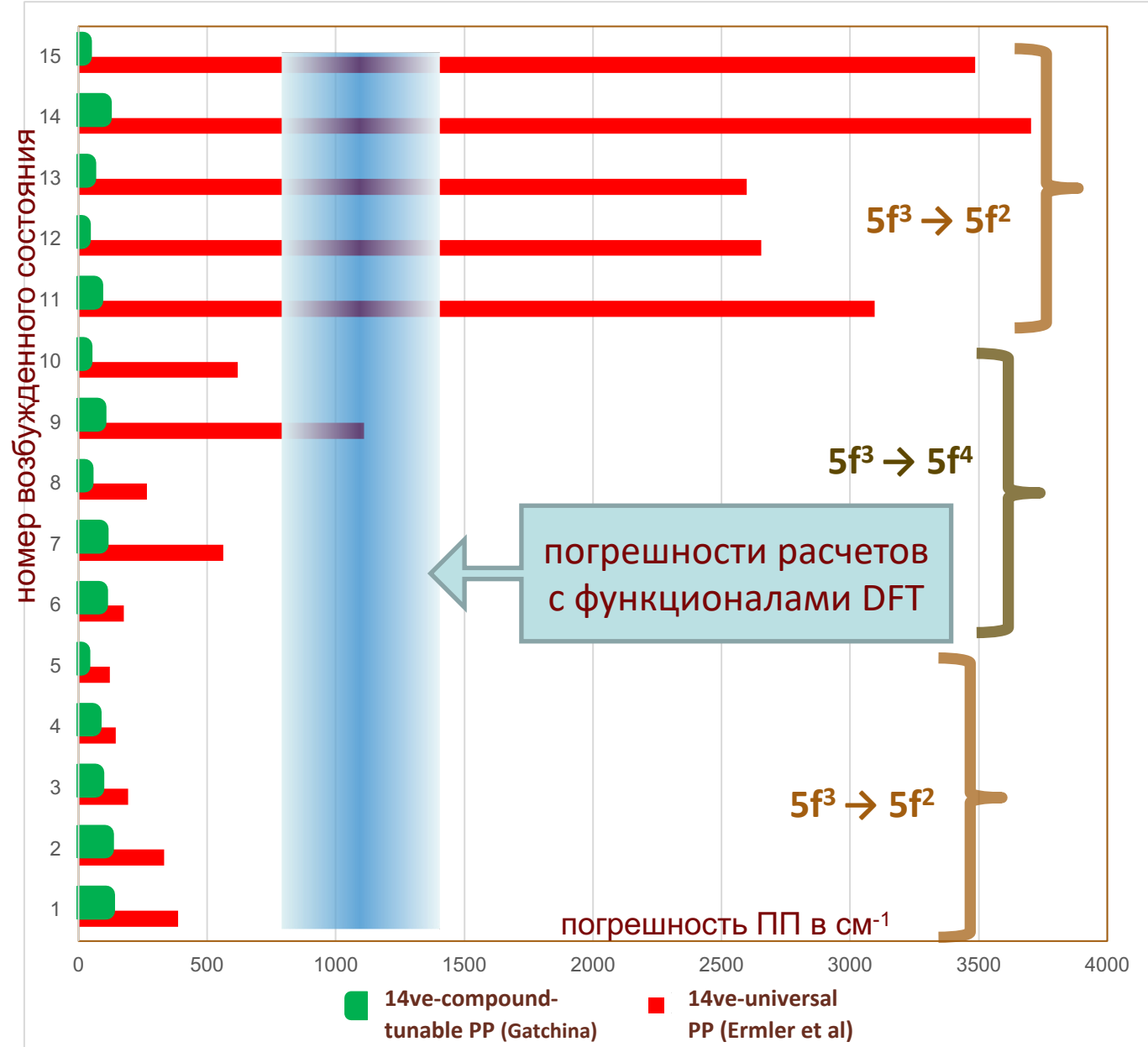
**+ valence (V)
(валентные):**

5f³ 6s² 6p⁶ 6d¹ 7s²

(для основного
состояния атома U)

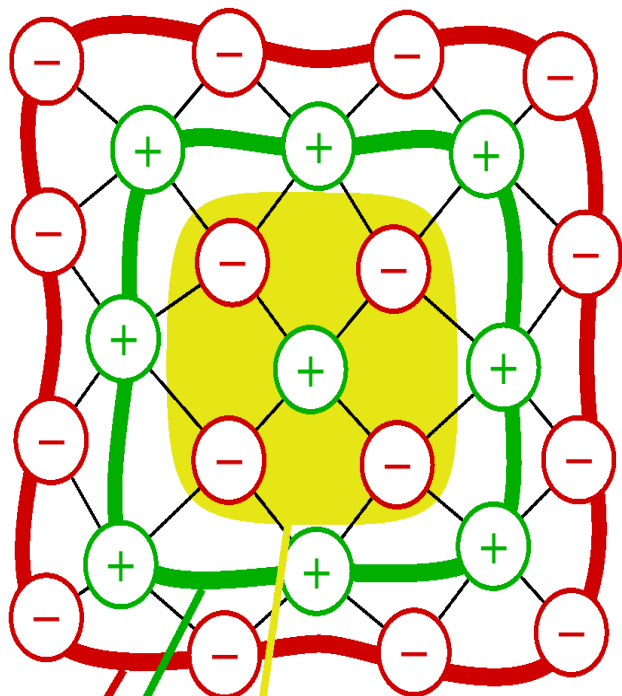
**14ve-SfC-PP=(Gatchina PP)
= functional [n_f=2,3,4]**

[Titov-Mosyagin 1995, 1999]



СТЕР: Compound-tunable embedding potential: 2d-model

[«подстраиваемый-под-соединение» потенциал внедрения]



✓ используется **идея замораживания** окружения фрагмента кристалла (основного кластера)

✓ реализуется **идея «переносимости»** («правильного отклика») «сохраняющего норму» ПП при моделировании фрагмента

✓ Метод СТЕР нацелен на изучение точечных дефектов, локализованных свойств и процессов

✓ Текущий вариант СТЕР применим к ионно-ковалентным кристаллам

✓ СТЕР – «корректный интерфейс» между DFT и WFT !

Комбинированный подход: расчет периодической структуры и кластера с СТЕР

CaNb₂O₆ (группа эвксенита) & YPO₄ (ксенотим-(Y))

группа эвксенита: AB₂X₆

- A = Ca, Y, Na, Ce, U, Th...
- B = Ti, Nb, Ta, Zr, Fe
- X = O, OH, F
- *Euxenite, fersmite, polycrase, kobeite, loranskite, ...*

Орторомбическая / дипирамидальная пространственная группа: *Pbcn*

ортофосфаты: ксенотим vs. монацит

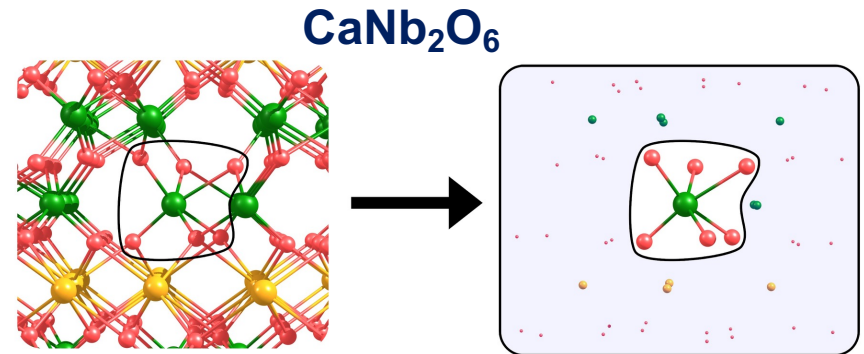
Ксенотим (YPO₄, LuPO₄) имеет более высокую симметрию (проще для расчетов):

Тетрагональная / дипирамидальная пространственная группа: *I4₁/amd*

чем монацит;

расчеты LaPO₄ и CePO₄ продолжаются

- эвксениты и ортофосфаты содержат f-элементы в природе → они - перспективные матрицы для долговременной иммобилизации ВАО (минорных актиноидов + U, Pu)
- Прецизионные расчеты периодической структуры с атомами актиноидов невозможны ⇒ расчет фрагмента кристалла с потенциалом внедрения



Yu. Lomachuk, et al., *Phys.Chem.Chem.Phys.* 22, 17922 (2020)

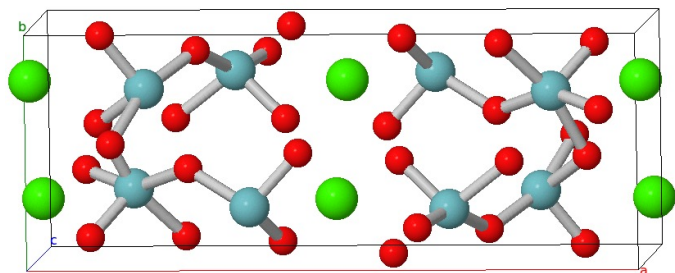
D.A. Maltsev et al., *Phys. Rev. B*, 103, 205105 (2021)

D.A. Maltsev et al., *Sci.Rep.*, 15, 10645 (2025)

Расчеты кристаллов с периодическими граничными условиями

ниобат кальция CaNb_2O_6 («ферсмит»)

Orthorhombic / Dipyramidal
space group: $Pbcn$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

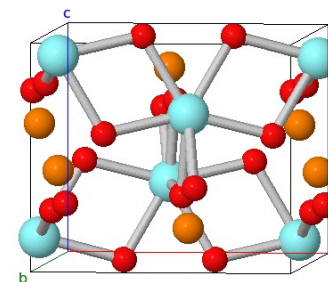


	Opt (Å)	Exp (Å)
a	14.92	14.93
b	5.69	5.75
c	5.19	5.20
Ca-O	2.33-2.71	2.32-2.80
Nb-O	1.76-2.35	1.77-2.34

D.A. Maltsev et al., *Phys. Rev. B*, 103, 205105 (2021)

YPO_4 «ксенотим-(Y)»

Tetragonal / Dipyramidal
space group: $I4_1/amd$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$



Crystal17
PBE0

Ca, Nb, Y: наши ПП и базисы
O, P: базисы TZVP

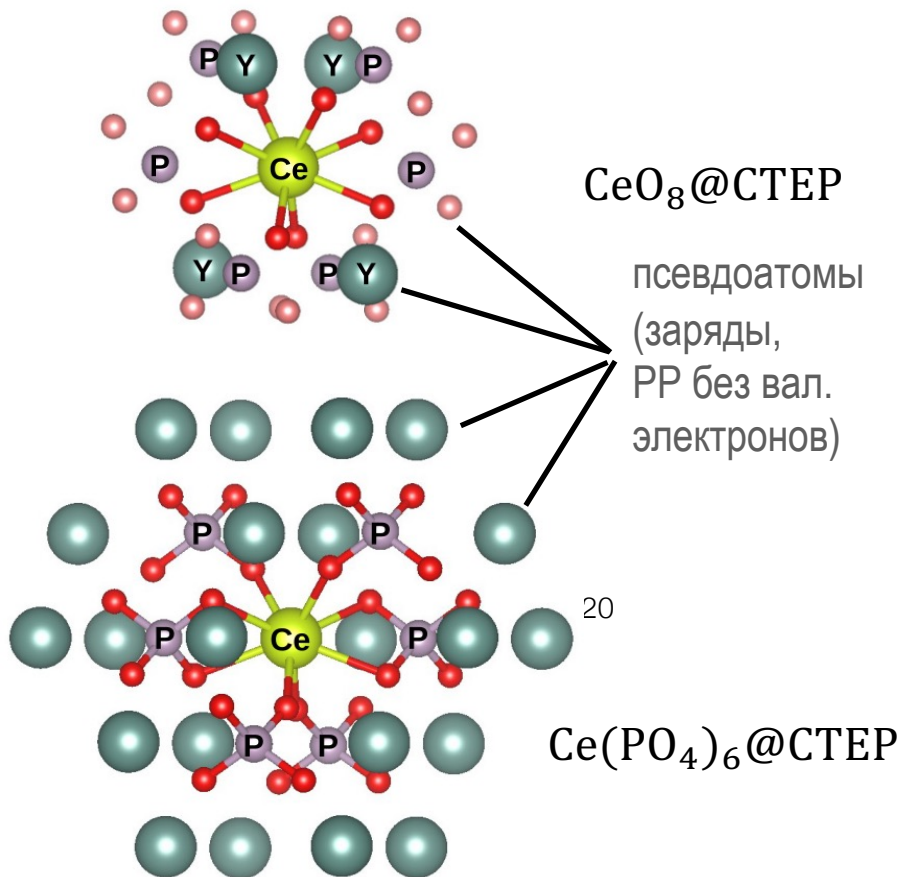
	Opt (Å)	Exp (Å)
a=b	6.93	6.89
c	6.06	6.03
Y-O	2.31-2.37	2.31-2.38
P-O	1.57	1.54

Yu. Lomachuk et al., *PCCP.*, 22, 17922 (2020)

Пилотные расчеты локальных возбуждений в твердом теле

методом FS RCCSD + поправки

примесный атом **Ce** в идеальном ксенотиме (YPO_4)

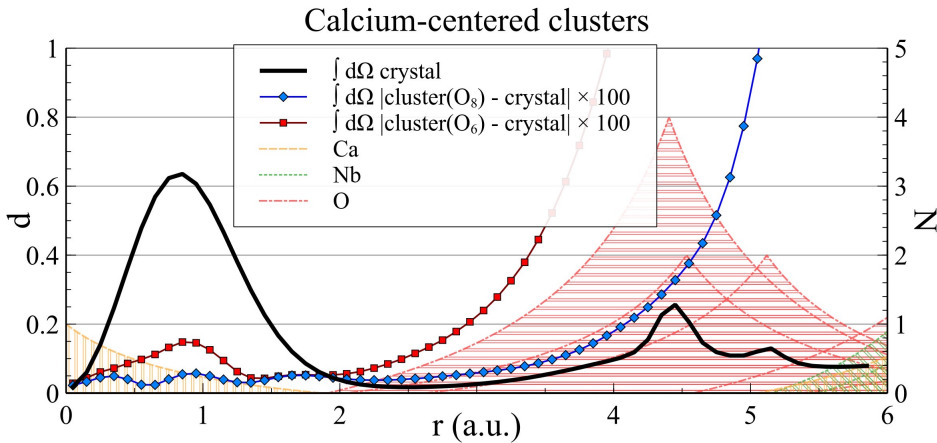


" $4f - 4f$ " переходы (0.06-0.33 eV)
FS CCSD: воспроизведение эксп.
" $4f - 5d$ " переходы (3.7-6.1 eV)
FS CCSD: погрешность ~ 0.3 eV

расчет более
простыми методами
поправки на размер кластера
 $\text{CeO}_8@CTEP \rightarrow \text{Ce}(\text{PO}_4)_6@CTEP$

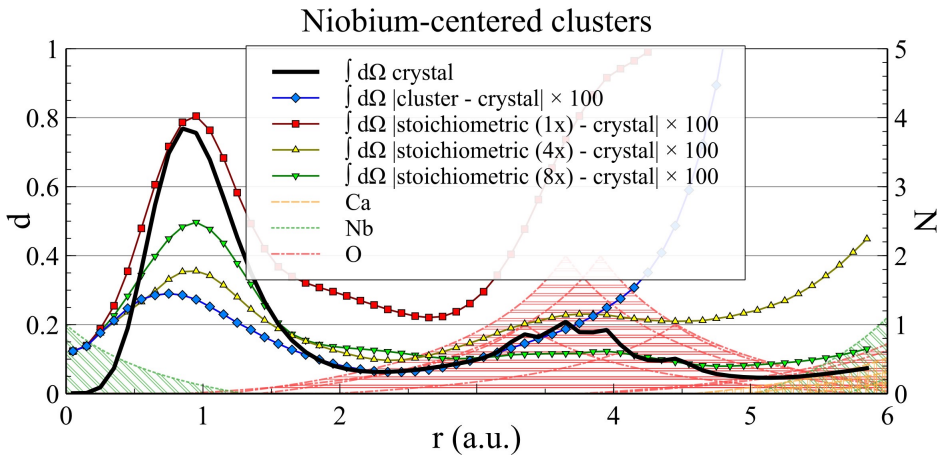
" $4f - 5d$ " переходы (3.7-6.1 eV)
погрешность FS CCSD + $\Delta \sim 0.1$ eV

Электронные плотности ниобата кальция CaNb_2O_6 в периодических и кластерных расчетах



$$d(r) = \frac{1}{4\pi} \oint d\Omega |\rho_{cluster}(\vec{r}) - \rho_{crystal}(\vec{r})|$$

Разница электронной плотности в окрестности центрального атома составляет 1-2%

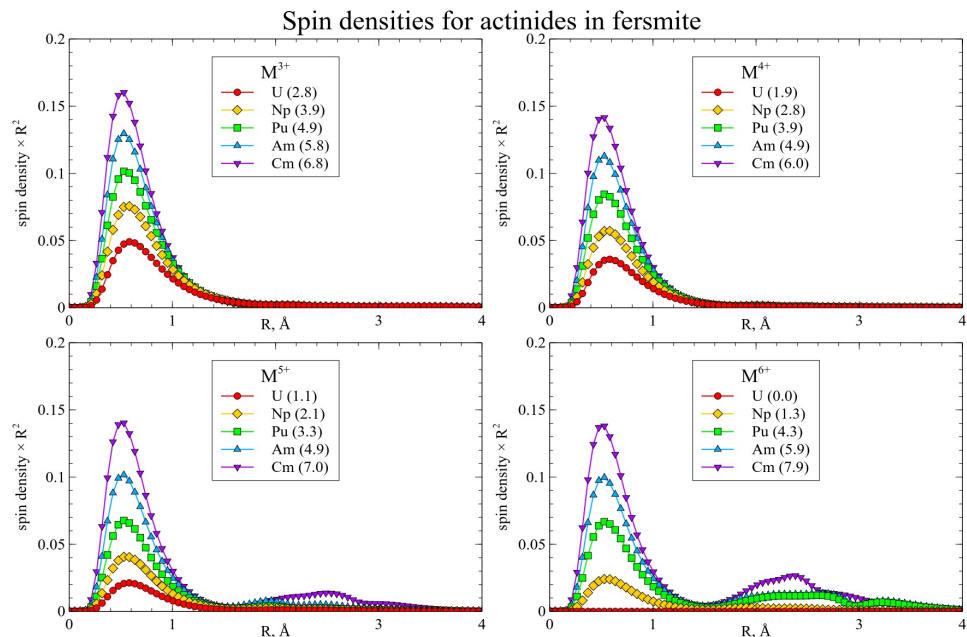
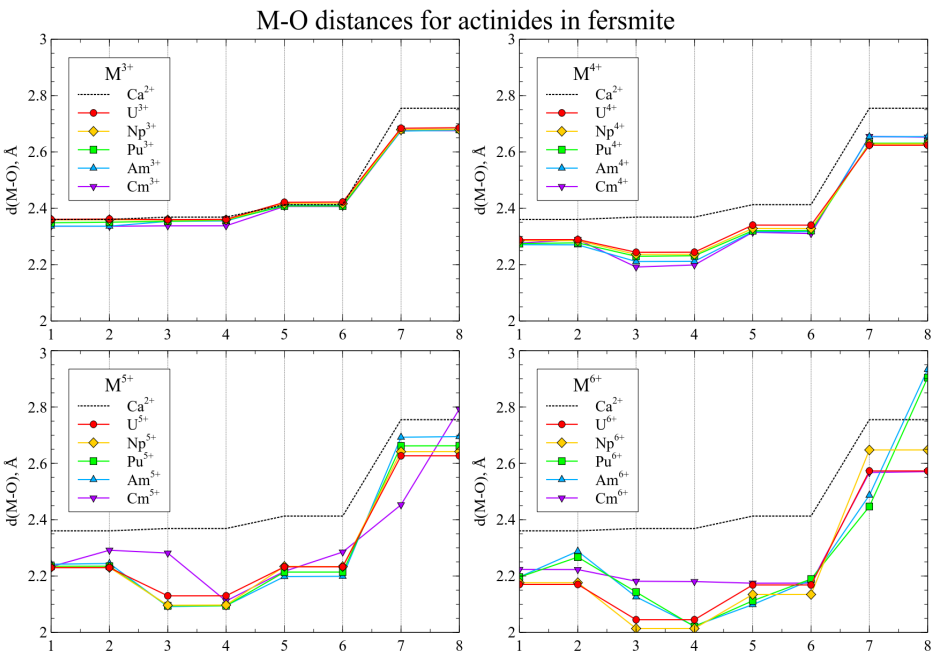


Ошибка для модели СТЕР значительно меньше, чем для любого стехиометрического кластера, хотя по вычислительной сложности модель СТЕР сопоставима с наименьшим стехиометрическим кластером

CaNb₂O₆: замещения Ca²⁺ → Mⁿ⁺ M = U, Np, Pu, Am, Cm (одноцентровые кластеры)

[D. Maltsev et al., *Sci.Rep.*, 15 (1), 10645 (2025)]

Замещения Ca²⁺ → Anⁿ⁺ (n ≥ 3)
в рамках одноцентровой
модели СТЕР: заряженные
кластеры с Z = n - 2.



Похожее поведение наблюдается для
всех актиноидов в большинстве случаев
Исключения: исходные состояния, с
высокой степенью окисления приводит
к его снижению для **Am, Cm, Pu**

Расчеты с использованием квантовых алгоритмов: Variational Quantum Eigensolver (VQE)

В основе метода – вариационный принцип Рэлея-Ритца:

$$\frac{\langle \phi(\vec{\theta}) | H | \phi(\vec{\theta}) \rangle}{\langle \phi(\vec{\theta}) | \phi(\vec{\theta}) \rangle} \geq E_0, \quad |\phi(\vec{\theta})\rangle = U(\vec{\theta})|\phi\rangle.$$

Ищется минимум среднего значения энергии при варьировании состояния с помощью унитарного оператора:

$$U(\vec{\theta}) = U_1(\theta_1)U_2(\theta_2)\dots U_n(\theta_n)$$

Квантовый компьютер используется для:

(а) подготовки состояния и (б) измерения среднего значения энергии.

Параметры варьируются согласно **классической процедуре оптимизации**.

Расчеты с использованием квантовых алгоритмов: Метод унитарных связанных кластеров (UCC)

UCC анзац:
$$U(\vec{\theta}) = e^{T(\vec{\theta}) - T(\vec{\theta})^\dagger}$$

В кластерном операторе $T(\vec{\theta}) = \sum_k T^{(k)}(\vec{\theta})$ слагаемые соответствуют возбуждениям k -го порядка.

На практике включаются возбуждения вплоть до второго (**UCCSD** анзац);

Для квантового компьютера анзац модифицируется (**dUCCSD**):

$$U(\vec{\theta}) = \prod_i e^{\theta_{\mu_i} (\tau_{\mu_i} - \tau_{\mu_i}^\dagger)}$$

Расчеты с использованием квантовых алгоритмов:

Расчёт атома московия (Mc, e115) с помощью VQE



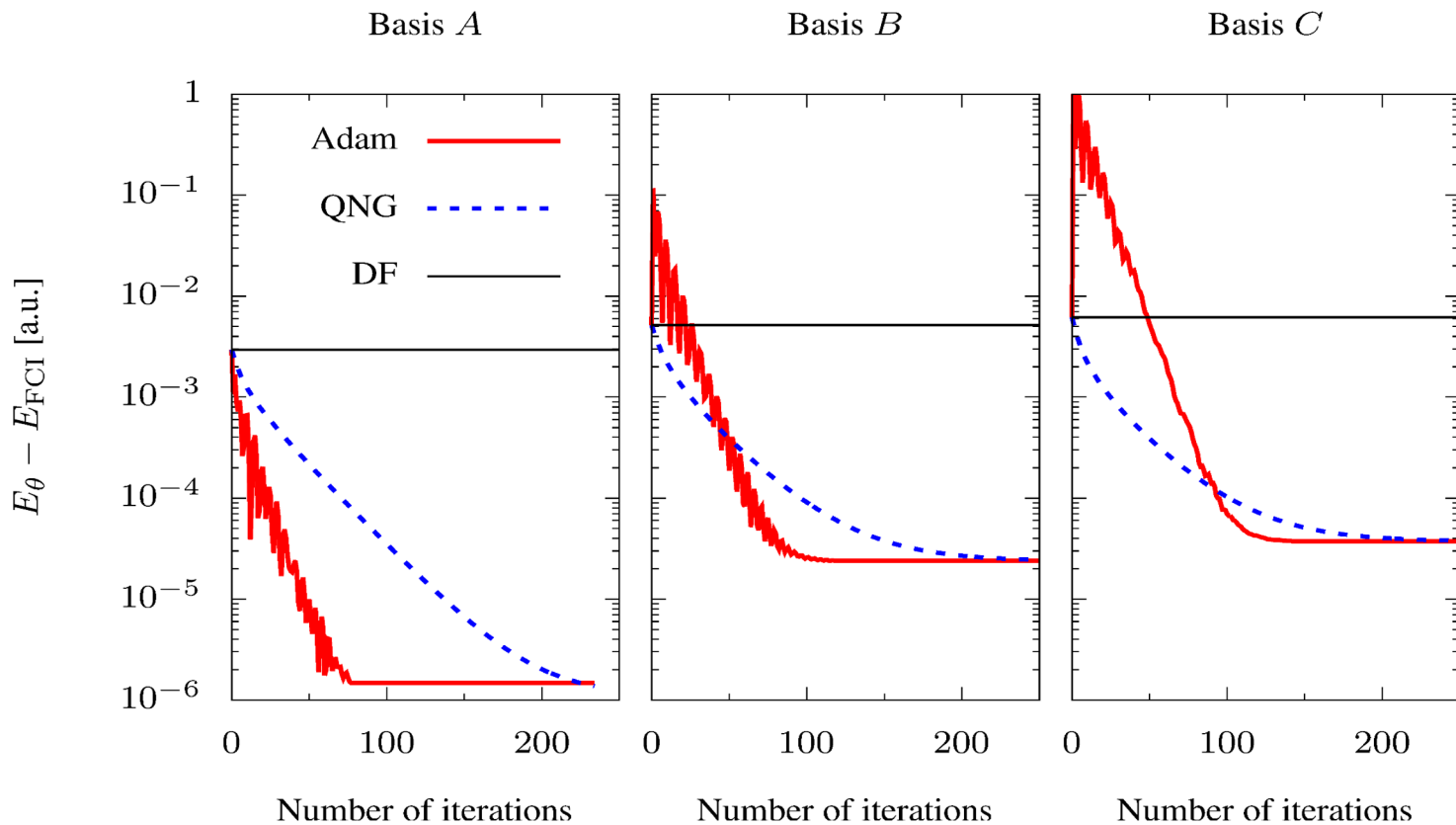
Базисные наборы, N_e – # электронов, N_{orbs} – # орбиталей, N_q – # кубитов

Basis	Radial Orbitals	N_e	N_{orbs}	N_q
A	$\{7s, 7p_{1/2}, 7p_{3/2}\}$	5	8	6
B	$+\{8s, 8p_{1/2}, 8p_{3/2}\}$	5	16	14
C	$+\{6d_{3/2}, 6d_{5/2}\}$	15	26	24

Расчеты с использованием квантовых алгоритмов:

Расчёт атома московия (Mc, e115) с помощью VQE

112	113	114	115	116	117	118
Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
Copernicium (112)	Nihamium (113)	Flerovium (114)	Moscovium (115)	Livermorium (116)	Tennessine (117)	Oganesson (118)



VQE-расчеты хорошо сходятся даже при 500000 детерминантах Слейтера.

Заключительные замечания

- Метод псевдопотенциала – это универсальный, «настраиваемый» и очень гибкий инструмент для изучения систем с тяжелыми атомами, включая материалы с **d**-элементами, лантаноидами и актинидами. ПП – хорошая основа для новых разработок (учет Брейта+КЭД и корреляции электронов; потенциалы внедрения, описание *атомов-в-соединениях* и ...)
- Модель СТЕР, состоящая из «основного кластера» и слоев окружения (катионного и анионного) с псевдоатомами, может быть использована для высокоточных расчетов материалов с **d**- и **f**-элементами. Размер кластеров СТЕР может быть достаточно для расчетов в рамках *теории связанных кластеров*, что является нашей основной задачей дальнейшего развития
- GRPP как базовая релятивистская модель электронной структуры + СТЕР сводят задачу о локальных процессах в материалах к потенциально решаемой при помощи технологий квантовых вычислений. Развитие квантовых технологий перспективно для решения задачи прецизионного расчета «*сильно связанных электронов*» *фрагмента кристалла*, для чего потребуется квантовый компьютер с ~300 кубитами для атома в поле псевдоатомов и 500 - 1000 кубитов – для атома с первой коорд. сферой

Спасибо за внимание!

Huzinaga pseudopotentials (PPs) & ab initio model potentials (AIMPs)

- ❖ In the Huzinaga-type PP & *ab initio model potential* (AIMP) versions the valence orbitals (spinors) are not smoothed in the atomic cores
 - ⇒ A large number of primitive basis functions and accuracy are comparable to the accuracy of the “frozen core” approximation.

- ❖ To exclude core electrons from calculations explicitly, it's necessary:
 - ⇒ to prevent the collapse of valence electrons into the “frozen” core states $\{\varphi_c\}$ shifting the orbital energies $\{\varepsilon_c\}$ of the core states $\{\varphi_c\}$ high up.
 - ⇒ to add the Coulomb (J) & exchange (K) interactions of the valence (v) and core (c) electrons) to the effective Hamiltonian:

$$U^{AIMP} = (J - K)[\varphi_c] + \sum_c B_c |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|,$$

such that $\varepsilon_c \Rightarrow \varepsilon_c + B_c$ & $B_c \geq 2^*|\varepsilon_c|$.

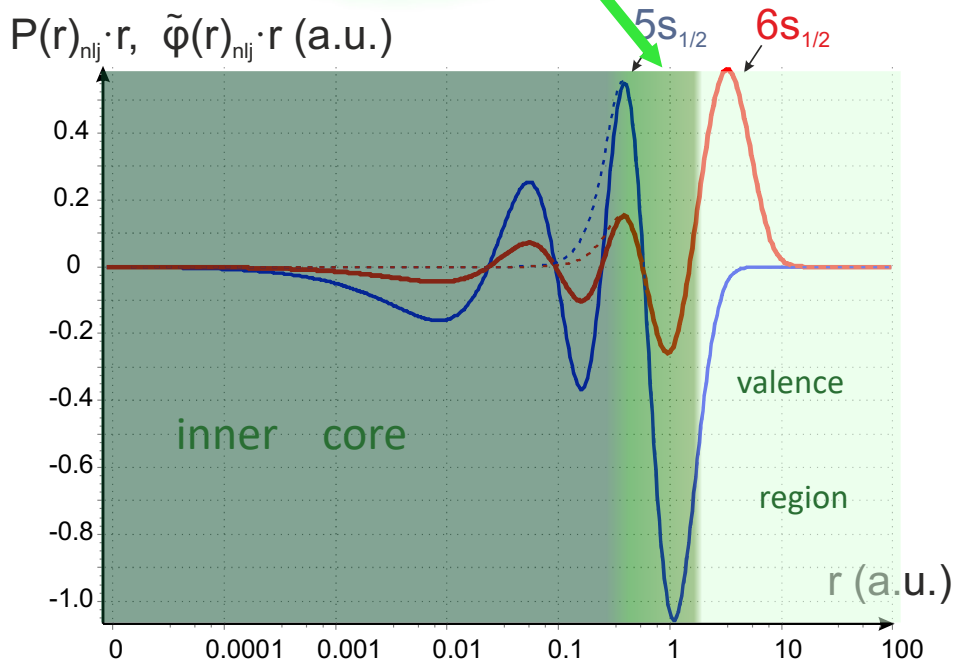
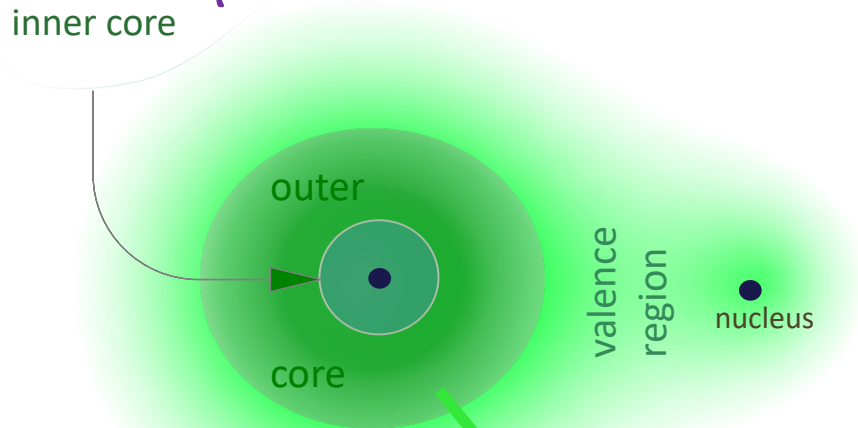
Shape-consistent relativistic semilocal PPs versus AIMP_s

Shape-consistent (ShC) relativistic semilocal PPs	AIMPs
1 Correctly connected to DC approximation [Lee-Ermiler-Pitzer, 1977].	There are no direct connection to DC [Abarenkov-Deyneka, 1976]; Wood-Boring, Douglas-Kroll, shape-consistent PP etc. approximations should be preliminary used.
2 "Orbital-independent" method of the PP generation is very fruitful for using such PPs as "interfaces" between different DFT & WFT approximations.	Orbital-dependent method => different functionals (SCF, correlation-type dependent, DFT) use different sets of orbitals!
3 Errors ~0.1 - 0.3 eV and can be higher; errors of freezing and smoothing are comparable.	Errors, in principle, can be as the errors of freezing only (~2-3 times smaller than those of lc-PPs), however, the "AIMP-freezing" is not perfect (level shift is ~2*orb. energy): there are errors caused by the small-value shifting operator; otherwise the errors will be due to mantissa cancellation.
4 The ShC-PPs are <u>spherically-symmetric</u> , that is formally not good for lc-PPs to be used for embedding, however, this can be perfectly corrected by optimizing the environmental atomic charges as is in CTEP (ionic => covalent bonding).	AIMP-freezing can be <u>spherically asymmetric</u> due to "freezing-shifting" the molecular orbitals.
5 Madelung potential errors are ~0.1 eV (it was used in earlier versions of embedding, not in CTEP).	The same error from Madelung potential; it is typically used in the AIMP embedding.
6 CTPPs are matching the correct response of embedding for small perturbations of electron density in the near environment due to perturbations in the main-cluster region.	Self-consistent treatment of the "fragment - environment" electronic structures can take place, however, one should redefine the valence environmental orbitals to be frozen. This can be done but within crude approximations.
7 The "fragment - environment" boundary is between atoms, where valence electronic densities are minimal and lc-PPs are working well.	The "fragment - environment" boundary is going thought the nuclei of AIMP atoms, where valence densities are large; so, the boundary is too hard (sharp).

Thus, the cumulative ShC-PP & AIMP embedding errors are comparable (~0.1 eV) but those of compound-tunable PPs (=> CTEP) can be an order smaller.

Двухшаговый расчет молекул тяжелых атомов: невариационное одноцентровое восстановление

[лаб.квахим ПИЯФ: с 1985 по наст. время]



- молекулярный расчет с псевдопотенциалом → псевдо-ВФ
- замена атомных псевдоспиноров на «оригинальные» (четырёхкомпонентные) спиноры

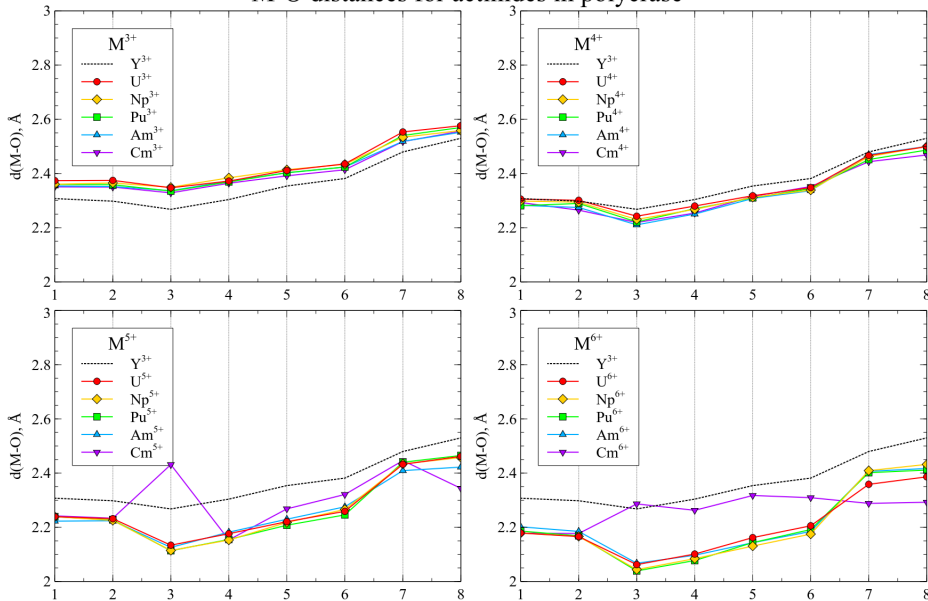
$$\tilde{\phi}_i(\mathbf{x}) \approx \sum_{l=0}^{L_{\max}} \sum_{j=|l-1/2|}^{|l+1/2|} \sum_{n,m} c_{nljm}^i \tilde{f}_{nlj}(r) \chi_{ljm}$$

$$\phi_i(\mathbf{x}) \approx \sum_{l=0}^{L_{\max}} \sum_{j=|l-1/2|}^{|l+1/2|} \sum_{n,m} c_{nljm}^i \begin{pmatrix} f_{nlj}(r) \chi_{ljm} \\ g_{nlj}(r) \chi_{l'jm} \end{pmatrix}$$

Радиальные части больших компонент спиноров и псевдоспиноров $5s_{1/2}$ и $6s_{1/2}$ в Yb^+

YNbTiO₆ (polycrase): Y³⁺ → Mⁿ⁺ substitutions: M = U, Np, Pu, Am, Cm (1-center clusters)

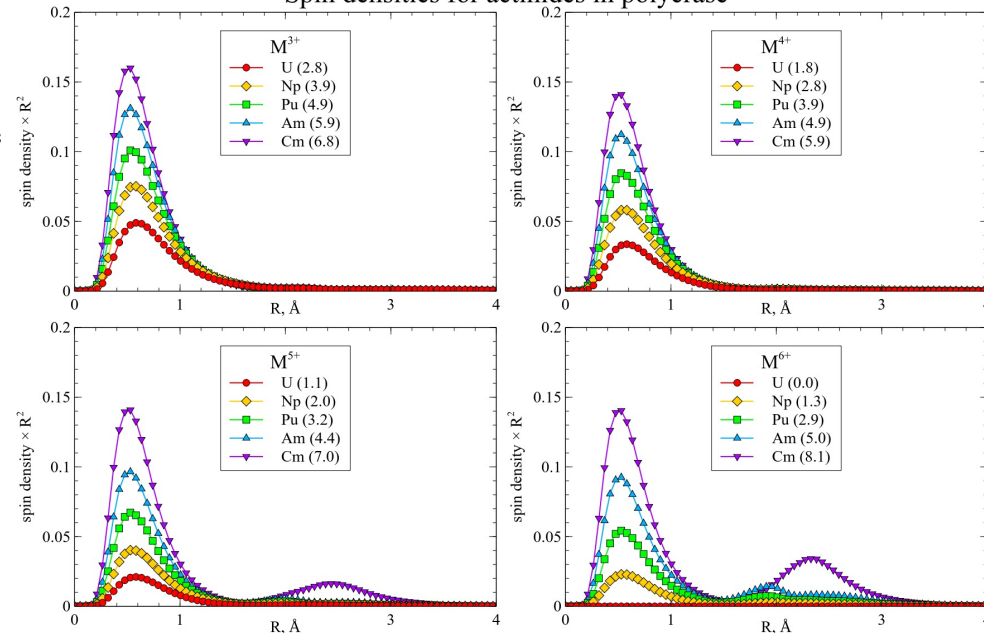
M-O distances for actinides in polycrase



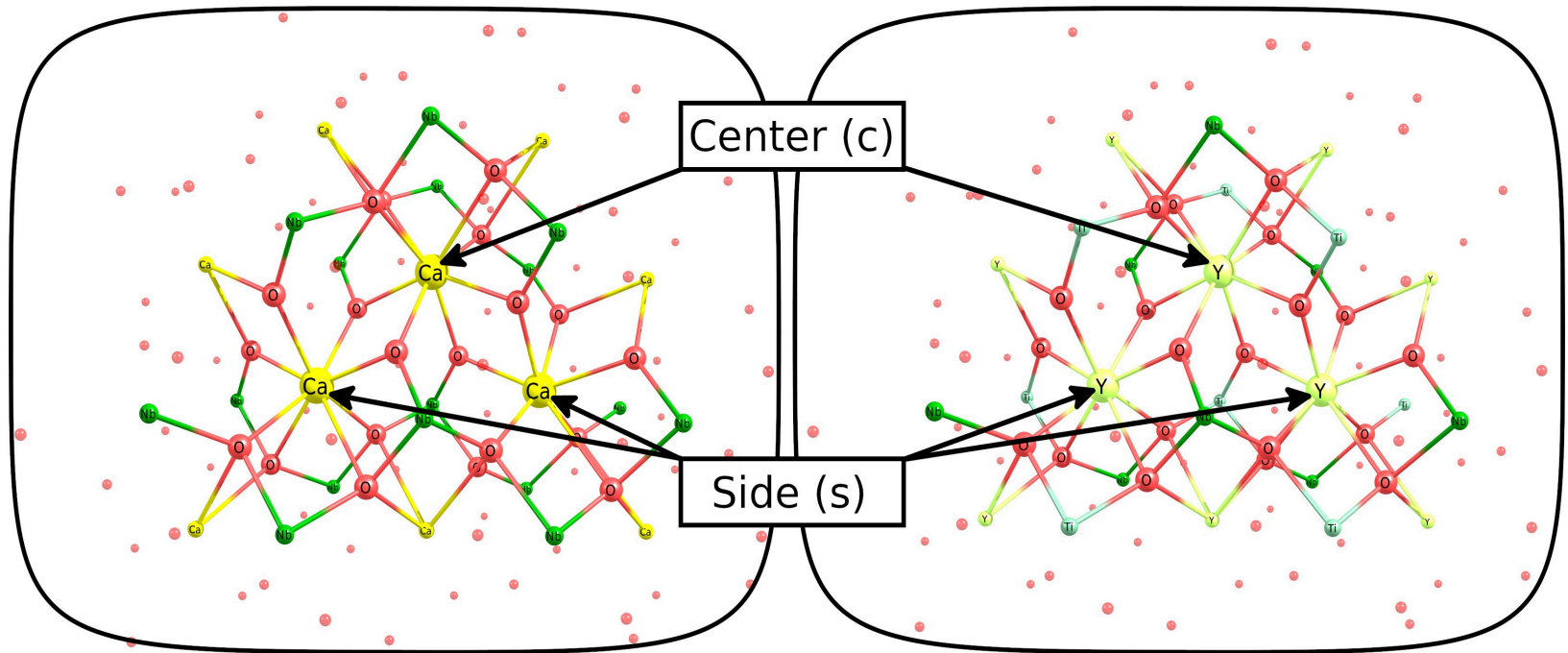
Similar behavior is observed for all actinides in most cases.
Exceptions: high redox state leads to reduction of Am, Cm

CTEP modeling the Y³⁺ → Anⁿ⁺ (n ≥ 3) substitution using the minimal 1-center embedded cluster model:
charged clusters with Z = n - 3.

Spin densities for actinides in polycrase



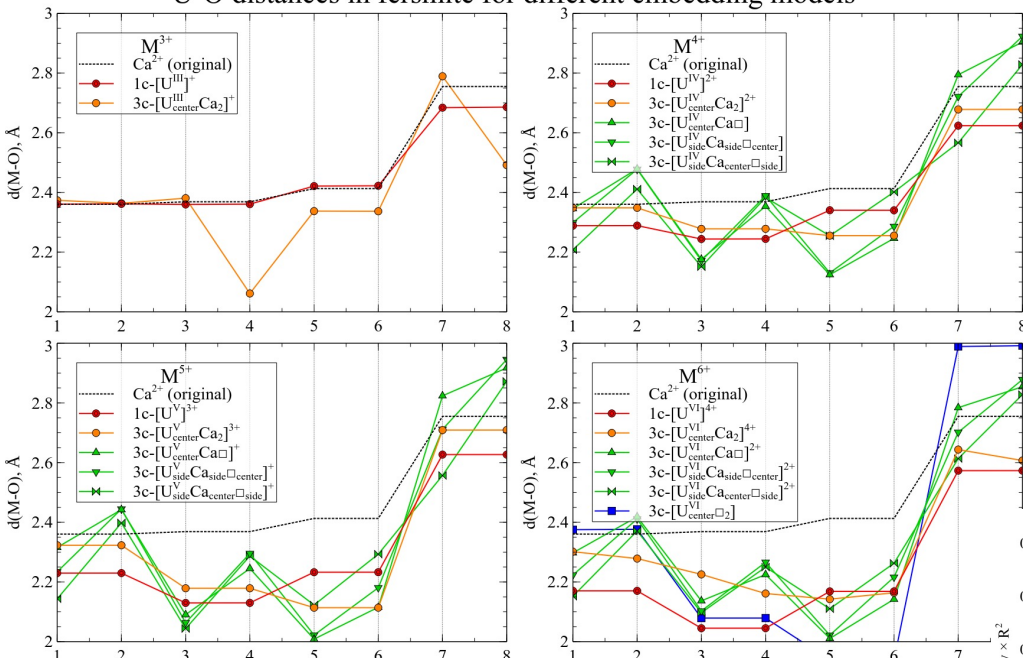
3-center model for fersmite and polycrase



3-center embedded cluster model can include charge-compensating vacancies and allows more structural relaxation

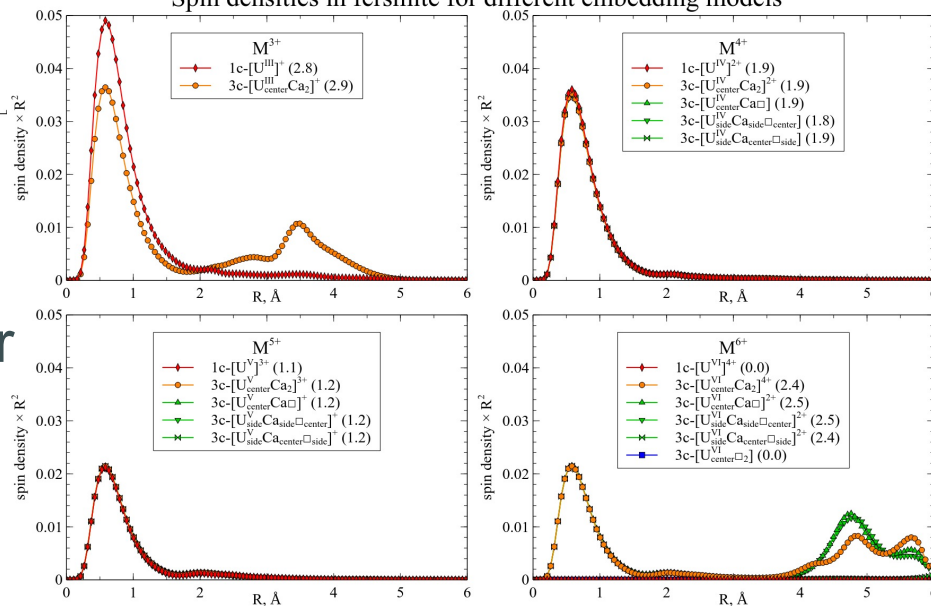
Ferromite: $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{U}^{n+}$ substitutions: (3-center clusters)

U-O distances in ferromite for different embedding models



CTEP modeling the $3\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{U}^{n+} + (2-a)\text{Ca}^{2+} + a(\text{vacancy})$ ($n \geq 3$) substitution using the 3-center embedded cluster model: neutral and charged clusters with $Z = n - 2 + 2a$.

Spin densities in ferromite for different embedding models



1-center and no-vacancy 3-center cluster structures are similar: 1-center model is enough for relaxation. In most cases U^{6+} is reduced to U^{5+}

Об отделе квантовой физики и химии (ОКФХ)

ОКФХ создан **6 июня 2023 г.** на основе лаборатории квантовой химии (ЛКХ), см. <http://qchem.pnpi.spb.ru/>, которая, в свою очередь была создана 1 апреля 2014 г. на основе теоретической группы, состоящей из 6 сотрудников; в настоящее время ОКФХ насчитывает ~45 научных сотрудников и состоит из одной лаборатории (ЛКХ) и 9 теоретических групп.

Основные направления исследований:

- *теоретические модели и методы и прецизионные расчёта молекул и материалов;*
- *создание средств прецизионного моделирования (программных пакетов, баз данных и инструкций) электронной структуры и свойств химических соединений – молекул, кластеров и материалов с тяжёлыми переходными металлами (*d*-элементами), лантаноидами и актиноидами (*f*-элементами);*
- *выполнение наиболее точных релятивистских расчётов электронной структуры и физико-химических свойств молекул, кластеров и материалов, содержащих *d*- и *f*-элементы в периодической структуре и точечных дефектах.*