

УДК 539.19

МЕТОД СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ В МНОГОКОНФИГУРАЦИОННОМ МОДЕЛЬНОМ ПРОСТРАНСТВЕ. ТЕСТОВЫЕ РАСЧЕТЫ

© 2001 В.В.Иванов, Л.А.Адамович*, Л.А.Слета, А.А.Толстая**

На основе волновой функции многоконфигурационного метода в полном активном пространстве развита теория связанных кластеров с двукратными возбуждениями. Волновая функция метода представляется в бинарной мультиплекативной форме. Первая компонента волновой функции включает электронные возбуждения по типу полного конфигурационного взаимодействия в максимально узком активном пространстве. Вторая компонента связана с двукратными возбуждениями, реализованными посредством типичного для метода связанных кластеров - экспоненциального *анзаца*. Приведенные численные примеры демонстрируют хорошую согласованность наших данных с результатами точного метода полного конфигурационного взаимодействия.

Введение

Теория связанных кластеров (*coupled cluster*, CC¹), первоначально введенная в квантовую химию Чижеком [1], является мощным методом учета электронной корреляции в неэмпирических расчетах молекулярных систем малого и среднего размеров [2,3]. Большое число расчетных данных, опубликованных в последние годы, показали высокую эффективность метода СС в сравнении с экспериментальными величинами с одной стороны и с результатами более точных методов с другой стороны [4]. Гарантируемая размерная экспенсивность [3] теории СС делает ее привлекательным инструментом для исследования ряда эффектов, в которых это свойство существенно (эффекты межмолекулярного взаимодействия и т.д.). Тонкие исследования показывают, что метод СС превосходно описывает как динамические, так и нединамические² компоненты электронной корреляции [3-5]. Однако успех этой теории связан прежде всего с расчетом замкнутых оболочек вблизи равновесных геометрий. Применение же кластерных методов для исследования поверхностей потенциальных энергий (в особенности седловых точек), электронно-возбужденных и ионизированных состояний, процессов образования или разрыва химических связей и т.д. наталкивается на ряд проблем. Важной особенностью этих структурно-химических ситуаций является наличие набора вырожденных или квазивырожденных энергетических уровней а также, зачастую, открытый характер электронной оболочки. Эти факты приводят к необходимости включать в референсное модельное пространство несколько детерминант, наиболее существенных в описании искомых электронных состояний. Особенно острой эта проблема становится при учете процессов диссоциации или образования химических связей.

Концепция модельного пространства

Для того чтобы уяснить ключевой момент методологии расчета состояний с разрывом химических связей, рассмотрим традиционный объект квантовой химии – молекулу водорода H₂ в минимальном базисе двух 1s функций. В хартри-фоковском приближении химическая связь описывается одним детерминантом, при этом связывающая орбиталь σ_g оказывается дважды занятой. Такое приближение является качественно адекватным при расчете состояний вблизи равновесной геометрии и может быть уточнено, например, по теории возмущений. Однако, при описании диссоциативного предела, приближаясь к области вырождения, необходимо принимать во внимание две электронные конфигурации, вносящие примерно равный вклад в точную волновую функцию – (σ_g)² и (σ_u)². Взаимодействие

* Department of Chemistry, University of Arizona, Tucson, Arizona 85721, USA

** Харьковский военный университет

¹ Здесь и далее мы будем использовать аббревиатуру, принятую в англоязычной литературе.

² По поводу разделения корреляционных эффектов на динамические и нединамические см.[3, стр. 7; 4]

вие между этими двумя близкими по энергии конфигурациями описывается нединамической корреляционной энергией, которая может быть точно найдена в двухконфигурационном приближении. В этом случае две орбитали (σ_g и σ_u) определяют *активное одноэлектронное пространство*. Под *активным одноэлектронным пространством* понимают *минимальный набор молекулярных орбиталей* (или *спин-орбиталей*), учет которых необходим для качественно верного решения исследуемой химической проблемы. Более общий и практически более важный случай включает расширенный базисный набор. Однако и здесь корректное описание диссоциации на качественном уровне может быть достигнуто включением орбиталей двух типов – связывающих и разрыхляющих – в активное пространство.

Используя активные орбитали, можно построить *модельное пространство* – набор детерминантов (или их суперпозиций), которые порождаются различными способами заселения электронами активных орбиталей. Общепринято классифицировать модельные пространства на полные и неполные (или квазиполные). В полном модельном пространстве реализованы все возможные способы заселения активных орбиталей. В неполном пространстве используется только часть детерминантов.

В случае одновременного распада (образования) двух химических связей, или одной двойной, требуется тщательное рассмотрение, как минимум, двух пар орбиталей и четырех электронов. В случае системы с тройной связью (например, молекула азота) необходимо принять в расчет три связывающие и три разрыхляющие орбитали с шестью электронами.

Итак, используя многомерное модельное пространство, можно корректно (на качественном уровне) решить задачу о диссоциации молекулы. Дальнейшее уточнение результатов расчета может быть достигнуто включением в рассмотрение других орбиталей, реализованное в какой-либо приближенной схеме, как возбуждения относительно соответствующих детерминантов.

Ясно, что такой подход к проблеме приводит к необходимости использования обобщенной волновой функции типа МКССП, в особенности тот ее вариант, который учитывает все типы возбуждений в пределах активных орбиталей МКССП (**CASSCF** в англоязычной литературе) и генерирует таким образом полное модельное пространство.

Теория связанных кластеров в одномерном модельном пространстве

В традиционном кластерном методе референсным состоянием является одинственный детерминант, построенный на спин-орбиталях хартри-фоковского приближения:

$$|\Psi_{CC}\rangle = \hat{\Omega}|0\rangle. \quad (1)$$

Здесь состояние $|0\rangle$ является референсным детерминантом, из которого генерируется набор электронно-возбужденных конфигураций. При этом роль волнового оператора – $\hat{\Omega}$ (то есть оператора, который преобразует референсную функцию $|0\rangle$ в уточненную $|\Psi_{CC}\rangle$) выполняет экспоненциальный оператор, допускающий обычное разложение в виде:

$$\hat{\Omega} = \exp(\hat{T}) = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2!}\hat{T}^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}^3 + \dots, \quad (2)$$

где \hat{T} формирует электронные возбуждения различной кратности относительно волновой функции референсного состояния $|0\rangle$:

$$\hat{T} = \sum_K \hat{T}_K = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad (3)$$

В реальных расчетах ограничиваются, как правило, однократными и двукратными возбуждениями:

$$\hat{T} \approx \hat{T}_1 + \hat{T}_2. \quad (4)$$

Следуя общепринятой практике, запишем выражение для \hat{T} в терминах вторичного квантования:

$$\hat{T}_1 = \sum_{i,a} t_i^a a_a^+ a_i , \quad (5)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{i,j,a,b} t_{ij}^{ab} a_a^+ a_i a_b^+ a_j \quad (6)$$

В этих выражениях числа t_i^a , t_{ij}^{ab} являются амплитудами возбуждения электронов с занятых спин-орбиталей на вакантные. При этом индексы $i, j \dots$ обозначают занятые в $|0\rangle$ спин-орбитали, а индексы $a, b \dots$ – вакантные. $a_a^+ a_i$ – операторы рождения – уничтожения электрона.

Подставляя волновую функцию (1) в уравнение Шредингера, получаем:

$$(\hat{H} - E_{CC})(1 + \hat{T} + \frac{1}{2!}\hat{T}^2 + \dots)|0\rangle = 0 . \quad (7)$$

Уравнения для энергии (E_{CC}) и амплитуд t_i^a , t_{ij}^{ab} обычно получают посредством операции проектирования вектора (7) на вектора конфигураций, вносящих основной вклад в волновую функцию (1):

$$\langle 0 | (\hat{H} - E_{CC})(1 + \hat{T} + \frac{1}{2!}\hat{T}^2 + \dots) | 0 \rangle = 0 , \quad (8)$$

$$\langle 0_i^a | (\hat{H} - E_{CC})(1 + \hat{T} + \frac{1}{2!}\hat{T}^2 + \dots) | 0 \rangle = 0 , \quad (9)$$

$$\langle 0_{ij}^{ab} | (\hat{H} - E_{CC})(1 + \hat{T} + \frac{1}{2!}\hat{T}^2 + \dots) | 0 \rangle = 0 . \quad (10)$$

Здесь, кроме референсного детерминанта $|0\rangle$, мы использовали обозначения для детерминанта однократно-возбужденной конфигурации $|0_i^a\rangle$ (промотирование электрона с i -спин-орбитали на a) и двукратно-возбужденной конфигурации $|0_{ij}^{ab}\rangle$ (промотирование электрона с i, j спин-орбиталей на a, b). Конкретные рабочие уравнения для (8)-(10) могут быть получены либо алгебраически, либо с использованием диаграммной техники, развитой в ряде работ. Особо отметим популярный диаграммный подход Р.Бартлета [6], позволяющий устанавливать недвусмыслиенные соответствия между алгебраическими выражениями и представляющими их диаграммами.

Теория связанных кластеров в многомерном модельном пространстве

Прямое обобщение метода связанных кластеров (1) на случай многомерного модельного пространства (*multireference coupled cluster*, MRCC) размерности M приводит к выражению, предложенному ранее [8]:

$$\langle \Psi_{MRCC} | = \sum_{I=1,M} C_I \exp(\hat{T}^{(I)}) | \Phi_I \rangle . \quad (11)$$

Волновой оператор $\exp(\hat{T}^{(I)})$ генерирует набор электронных возбуждений заданной кратности относительно референсного детерминанта $|\Phi_I\rangle$. При этом, в самом общем случае, определению подлежат не только амплитуды кластерного оператора $\hat{T}^{(I)}$, но и величины C_I , которые вместе с экспоненциальной частью характеризуют относительный вклад детерминанта $|\Phi_I\rangle$ в волновую функцию. Один из возможных подходов к реализации (11) был предложен нами ранее [9]. Его особенностью является фиксация определенного искомого состояния в решении уравнений MRCC. Метод реализован на основе CASSCF молекулярных орбиталей с учетом двукратных CC-возбуждений ($\hat{T} \approx \hat{T}_2$, CCD)

(для обозначения этого метода мы используем аббревиатуру **CASCCD**). Волновая функция **CASCCD** может быть записана в мультиплекативной форме следующим образом:

$$|\Psi_{\text{CASCCD}}\rangle = \exp(\hat{T}_2)(1 + \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \dots)|0_{\text{CASSCF}}\rangle \quad (12)$$

Здесь **CAS** операторы $\hat{C}_1, \hat{C}_2 \dots$ формируют возбуждения внутри активных **CASSCF** спин-орбиталей по типу полного конфигурационного взаимодействия:

$$\begin{aligned} \hat{C}_1 &= \sum_{I,A} C_I^A a_A^+ a_I, \\ \hat{C}_2 &= \frac{1}{4} \sum_{I,J,A,B} C_{IJ}^A a_A^+ a_I a_B^+ a_J \end{aligned} \quad (14)$$

Большие буквы $A, B \dots$ обозначают виртуальные активные спин-орбитали (частицы), $I, J \dots$ занятые активные спин-орбитали (дырки). CC- оператор \hat{T}_2 имеет вид (6). При этом индексы t -амплитуд могут обозначать как активные, так и неактивные спин-орбитали (но по крайней мере один из индексов в t должен быть неактивным). Таким образом, экспоненциальная часть уравнения (12) формирует как внешние (по отношению к активным орбиталям) возбуждения, так и смешанные (включающие активные и неактивные орбитали). Особенностью нашего подхода к проблеме **MRCC** является также концепция “формального референсного” состояния. В наших обозначениях это детерминант $|0_{\text{CASSCF}}\rangle$, относительно которого формируются возбуждения, однако, в общем случае, собственно “формально референсное” состояние может и не давать вклад в волновую функцию метода³. Такой подход позволяет существенно упростить логику метода, поскольку все операторы возбуждений действуют в одном и том же наборе занятых и вакантных орбиталей. Таким образом, полный набор различных типов амплитуд, которые возникают при действии $\hat{C}_1, \hat{C}_2, \hat{C}_3 \dots$ и \hat{T}_2 на $|0_{\text{CASSCF}}\rangle$, выглядит следующим образом:

$$C_I^A, C_{IJ}^{AB}, C_{IJK}^{ABC}, \dots, t_{ij}^{ab}, t_{ij}^{Ab}, t_{ij}^{aB}, t_{ij}^{AB}, t_{IJ}^{ab}, t_{IJ}^{Ab}, t_{IJ}^{aB}, t_{IJ}^{AB}.$$

Рабочие уравнения **CASOCD** для энергии и амплитуд могут быть получены путем проектирования уравнения Шредингера на вектора, соответствующие “формально-референсному” детерминанту, и электронно-возбужденные конфигурации по типу (8)-(10), с использованием диаграммной техники [9]. Конкретная реализация метода **CASCCD** в рамках созданного нами программного комплекса **CLUSTER**, включающего самые различные варианты метода связанных кластеров, была осуществлена на базе неэмпирического пакета **GAMESS** [11].

Тестовые расчеты

Для численных иллюстраций эффективности нашего метода мы использовали результаты расчетов некоторых модельных систем, для которых характерны значительные эффекты, связанные с квазивырождением. При этом мы выбирали такие системы, которые достаточно малы, чтобы провести сравнение с результатами расчетов точным методом полного конфигурационного взаимодействия (**full configuration interaction, FCI**).

Модель H₈. Модель H₈ в минимальном базисе была введена в [12] и широко используется в настоящее время как тестовый пример для исследования эффективности различных СС подходов (см., например, [13]). Эта система содержит 4 молекулы водорода с фиксированным внутримолекулярным расстоянием 2 а.е., которые выстроены в восьмиугольную конфигурацию. Степень вырождения этой системы регулируется геометрическим параметром α . Конфигурация соответствующая правильному восьмиугольнику (симметрия D_{8h}, $\alpha=0$) соответствует вырожденному случаю. Отклонение двух молекул водорода на величину α (а.е.) от симметричного положения приводит к симметрии D_{2h} и снятию точного вырождения. Подходящее модельное пространство, в рамках **CASSCF**, для расчета основного состояния системы может быть получено с использованием двух элек-

³ Обсуждение этого вопроса имеется в опубликованной ранее работе [10]

tronov, занимающих две орбитали. В этом случае один из детерминантов (“формально референсное” состояние) соответствует заполнению четырех нижайших занятых орбиталей:

$$|0\rangle = |1a_g^2 1b_{3u}^2 1b_{2u}^2 2a_g^2|.$$

Второй детерминант в модельном пространстве возникает в результате промотирования двух электронов с ВЗМО на НВМО:

$$|*\rangle = |1a_g^2 1b_{3u}^2 1b_{2u}^2 1b_{1g}^2|.$$

Поскольку нас интересует полносимметрическое основное состояние, в этой системе не возникает других детерминантов, связанных с одноэлектронным возбуждением относительно $|0\rangle$. Таким образом, общее модельное пространство оказывается натянутым на два детерминанта:

$$M = \text{Span}\{ |0\rangle, |*\rangle \}.$$

Результаты расчетов основного состояния H_8 при различных значениях параметра α приведены в табл. 1. Из этих данных очевидно, что метод **CASSCF** в узком активном пространстве (2 электрона, 2 орбитали) явно недоучитывает энергию корреляции. Положительным моментом, однако, является тот факт, что на всем интервале α **CASSCF** демонстрирует одинаковую точность расчета. Метод **CCD**, основанный на одном референсном состоянии, в целом оказывается значительно точнее, чем **CASSCF**, однако эффективность метода существенно различается при различных значениях α . В ситуации близкой к вырождению ($\alpha=0.0001$) разность энергий оказывается почти в три раза хуже, чем при $\alpha=0.1$. Наконец, **CASCCD** демонстрирует и высокую точность расчета, и примерно одинаковую эффективность метода на всем интервале α . Таким образом, **CASCCD** заключает в себе достоинства методов **CC** и **CASSCF**. Следует отметить еще одно обстоятельство. Из-за необходимости итерационного процесса для **CCD** нам не удалось получить решение в точке $\alpha=0$, тогда как для методов **CASSCF** и **CASCCD** это не составило никакого труда.

Таблица 1. Основное состояние H_8 в минимальном базисе.

Разности энергий $E(\text{FCI}) - E(\text{метод})$ (а.е.) для различных моделей*.

Метод	$\alpha=0.1$	$\alpha=0.01$	$\alpha=0.001$	$\alpha=0.0001$	$\alpha=0$
CASSCF	0.1176	0.1221	0.1221	0.1220	0.1220
CCD	0.0024	0.0056	0.0060	0.0060	—
CASCCD	0.0018	0.0019	0.0017	0.0017	0.0017
FCI	-4.2188	-4.2058	-4.2049	-4.2048	-4.2048

* В последней строке приведена полная энергия метода **FCI**.

Простые двухатомные системы (гидриды). Как хорошо известно, диссоциация молекул качественно неверно описывается в методе Хартри-Фока. Поэтому хартри-фоковский детерминант представляет собой очень бедное референсное пространство для построения корреляционного метода. Корректное описание кривой потенциальной энергии может быть достигнуто включением двух орбиталей (связывающей- σ и разрыхляющей- σ^*) в активное одноэлектронное пространство. Соответствующее распределение двух электронов на этих орбиталях формирует многоэлектронное модельное пространство, которое в общем случае включает 4 детерминанта (с учетом одноэлектронных возбуждений).

В предлагаемой статье мы приводим расчетные данные для некоторых двухатомных гидридов, полученные в стандартном базисе **6-31G**. Расчеты проводились при равновесном межатомном расстоянии (R_e) равном 3.015 а.е. для **LiH**, 2.238 для **BH** и 1.733 для **FH**, а также в конфигурации с увеличенной в несколько раз длиной связи. Для демонстрации важности мультиреференсного характера волновой функции **CASCCD** в табл.2. приведены эвклидовы нормы векторов амплитуд молекулы **LiH** при разных межатомных расстояниях. Как видим, норма t_2 амплитуды существенно уменьшается при растяжении химической

связи. В противоположность этому нормы векторов C_1 и C_2 увеличиваются. Это свидетельствует о важности нединамических корреляционных эффектов при растяжении связи. При $4R_e$ химическая связь фактически разорвана, и вклад от двукратно возбужденной конфигурации почти таков же, как и вклад от формально-референсного детерминанта. Энергии электронной корреляции, вычисленные для равновесной геометрии и при растяжении связи ($3R_e$) также свидетельствуют об эффективности CASCCD метода (табл.3). В противоположность CASCCD результаты метода CCD заметно ухудшаются при растяжении связи. Это легко продемонстрировать, вычисляя процент учета электронной корреляции относительно FCI. При расстоянии R_e в LiH CCD учитывает 95.5% корреляции, а CASCCD – 99.9%, тогда как при $3R_e$ CCD дает 64.4% а CASCCD – все те же 99.9% от FCI. Очевидно, что метод CASCCD дает высокоточные результаты на всем интервале межатомных расстояний.

Заключение

Сформулирован и протестирован новый метод связанных кластеров в многомерном модельном пространстве CASCCD, использующий волновую функцию CASSCF как референсную. Тестовые данные демонстрируют высокую производительность метода и возможность его широкого использования для расчетов поверхностей потенциальных энергий молекул малого и среднего размеров.

Дальнейшее развитие CASCC идеологии может базироваться на включении однократных возбуждений в экспоненциальную часть волновой функции, и частичного учета возбуждений высшей кратности.

Литература

1. Cizek J. J. Chem. Phys. 1966, V. 45. P.4256 .
2. Bartlett R.J.J. Phys. Chem, 1989, V 93. P.1697-1708.
3. Синаноглу О. Многоэлектронная теория атомов, молекул и их взаимодействий. М.: Мир, 1966. 152 с.
4. Mok D.K.W., Neumann R., Handy N.C. J. Phys. Chem. 1996. V.100. P.6225-6230.
5. Bartlett R.J., Purvis G.D. Int. J. Quant. Chem. 1978. V.15. P.561-581.
6. Kucharski S., Bartlett R.J. Adv. Quant. Chem. 1986. V.18. P.281-345.
7. Krylov A.I., Sherrill C.D., et al. J. Chem. Phys. 1998. V.109. No 24. P.10669-10678.
8. Jeziorski B., Monkhorst H.J. Phys. Rev. 1981. V.A24. P.1668.
9. Ivanov V., Adamowicz L. J. Chem. Phys. 2000. V.112 No.21. P.9258-9268.
10. Adamowicz L., Malrieu J.-P., Ivanov V. J. Chem. Phys. 2000. V.112. No.23. P.10075-10084.
11. Schmidt M.V., Baldridge K.K., et.al. J. Comp. Chem. 1993. V.14. P.1347.
12. Jankowski K., Meissner L., Wasilewski J. Int. J. Quant. Chem. 1985. V.28. P.931.

Таблица 2. Эвклидовы нормы CASCCD-амплитуд в молекуле LiH при различных межядерных расстояниях

Норма вектора	R_e	$2R_e$	$3R_e$	$4R_e$
$\ t_2\ $	0.04736	0.02614	0.01376	0.01304
$\ C_1\ $	0.03911	0.38693	0.72783	0.83790
$\ C_2\ $	0.14016	0.42986	0.85334	0.97497

Таблица 3. Энергии корреляции (а.е.) для равновесного (R_e) и увеличенного ($3R_e$) межатомного расстояния молекул

Метод	R_e	$3R_e$
LiH		
CASSCF	-0.0166	-0.1014
CCD	-0.0181	-0.0657
CASCCD	-0.0190	-0.1016
FCI	-0.0190	-0.1017
BH		
CASSCF	-0.0176	-0.1349
CCD	-0.0619	-0.1433
CASCCD	-0.0620	-0.1750
FCI	-0.0637	-0.1788
FH		
CASSCF	-0.0003	-0.2151
CCD	-0.1306	-0.2463
CASCCD	-0.1307	-0.2913
FCI	-0.1323	-0.3027

13. Kucharski S.A., Balkova A., Szalay P.G., Bartlett R.J. J. Chem. Phys. 1992. V.97. No.6. P.4289-4300.

Поступила в редакцию 15 сентября 2001 г.

Kharkov University Bulletin. 2001. №532. Chemical Series. Issue 7(30). V.V.Ivanov, L.Adamowicz, L.A.Sleta, A.A.Tolstaya. Noupled cluster method based on multiconfigurational model space. Some test results.

A new multireference coupled-cluster method which includes double excitations and is based on the multiconfigurational reference with complete active space is proposed. The wave function can be represented in the binary multiplicative form. The first component of wave function includes the full configurational excitations in short active space. The second component is typical exponential ansatz with double excitations. Some numerical results demonstrate a good agreement as compared with the full configuration interaction results.