

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.19

ТЕОРИЯ СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ С ТОЧНЫМ УЧЕТОМ ЧЕТЫРЕХЧАСТИЧНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В МЕТОДЕ КОМПЬЮТЕРНОЙ ГЕНЕРАЦИИ КЛАСТЕРНЫХ ДИАГРАММ.

© 2003 Д.И.Лях, В.В.Иванов*, Л.Адамович[†]

Автоматическое (компьютерное) перечисление сцепленных диаграмм теории связанных кластеров использовано для получения уравнений и программного кода метода с точным учетом вплоть до четырехчастичных возбуждений. Приведенные расчеты для тестовой задачи H_8 демонстрируют возможности различных кластерных моделей при изучении сложных структурно-химических проблем, связанных с вырождением.

В последние годы заметно возрос интерес к относительно дорогостоящим методам, точно учитывающим эффекты электронной корреляции в рамках теории связанных кластеров (*Coupled Cluster, CC*). Этот интерес вызван двумя обстоятельствами. Первое связано с постоянно возрастающими мощностями современной вычислительной техники. В результате появляется возможность выполнения точных расчетов сравнительно больших систем в развитых базисах. Второе обстоятельство связано с осознанием того факта, что корректный расчет некоторых структурно-химических задач (электронно-возбужденные состояния, диссоциация, структура и энергия переходных комплексов и т.д.) требует высокой точности учета электронной корреляции при условии соблюдения размерной экспенсивности модели. Даже беглый обзор литературы по теории электронной структуры молекул говорит об интенсивной разработке этого направления [1,2,3,4]. В связи с этим представляет интерес исследование различных реализаций *CC* моделей, с той или иной точностью включающих возбуждения высшей кратности (трехкратные, четырехкратные и даже пятикратные [4]). Основной проблемой в формулировке таких подходов, однако, является сложность в получении соответствующих нелинейных уравнений. Программная реализация этих уравнений также представляет собой чрезвычайно сложную задачу, требующую тщательной работы с громоздкими многоиндексными выражениями. Определенное усложнение приносит и невариационность *CC* метода, поскольку отсутствует простой "энергетический" критерий корректности вычислений.

Традиционно для получения уравнений *CC* используется "ручной" (диаграммный) подход. Однако он удобен лишь для низших (*CCD, CCSD*) уровней теории. Получение же рабочих уравнений для *CCSDT* и особенно для *CCSDTQ* методов оказывается слишком сложной задачей, чреватой ошибками при комбинаторном перечислении топологически неэквивалентных диаграмм нелинейных термов. В связи с этим ранее нами был предложен и апробирован алгоритм *автоматической компьютерной генерации связанных диаграмм* для кластерных разложений с точным учетом возбуждений произвольной кратности [5]. Последующая *автоматическая генерация компьютерного кода* позволяет сформировать искомую **FORTRAN**-программу, реализующую тот или иной вариант теории. Иными словами, результатом нашего подхода является программа, способная произвести другую (целевую) программу, которая и будет использоваться в конкретных молекулярных расчетах.

В настоящей работе этот подход применен для разработки (вычисление диаграмм и создание компьютерного кода) кластерных методов, точно включающих трехкратные и четырехкратные возбуждения. Реализация конкретных вычислений для тестовой многоэлектронной системы дает возможность оценить качество различных по точности моде-

* E-mail: <vivanov@univer.kharkov.ua>

[†] Аризонский университет, Туссон, США

лей, включающих полный или сокращенный объем конфигураций соответствующей кратности.

Теория связанных кластеров

В основе теории связанных кластеров лежит экспоненциальное представление волновой функции [6]:

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

где $|0\rangle$ - референсный хартри-фоковский детерминант. Кластерный оператор \hat{T} формирует электронные возбуждения заданной кратности относительно $|0\rangle$. Обычно \hat{T} включает однократные (**S**) и двукратные (**D**) возбуждения. Учет возбуждений высшей кратности (трехкратных **T** и четырехкратных **Q**) приводит к соответствующему расширению CC модели. Таким образом, иерархия кластерных методов может быть представлена в виде:

CCD [*] :	$\hat{T} = \hat{T}_2$
CCSD:	$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$
CCSDT:	$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$
CCSDTQ:	$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_4$

Учет всех возможных возбуждений, которые только могут возникнуть в данной системе **C** заданным базисом, соответствует точному решению уравнения Шредингера (обычно именуется как **FCI** - full configuration interaction). В терминах кластерного разложения волновой функции (1) **FCI** записывается с помощью оператора:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_4 + \dots + \hat{T}_k, \quad (2)$$

где **k** – число электронов в молекулярной системе.

Система нелинейных уравнений, которая возникает при проецировании уравнения Шредингера на важнейшие конфигурации (метод Галеркина-Петрова), позволяет вычислить амплитуды, соответствующие отдельным компонентам в разложении \hat{T} :

$$\langle \psi_l(k) | \exp(-\hat{T}) \hat{N} \exp(\hat{T}) | 0 \rangle_C = 0. \quad (3)$$

В этом выражении используется обозначение $\langle \psi_l(k) |$ для **l**-той **k**-кратно возбужденной конфигурации, т.е. детерминанта в котором **k** занятых в $|0\rangle$ спин-орбиталей заменены на вакантные. Нижний индекс **C** означает, что в подробной записи нелинейных уравнений удерживаются лишь связанные (сцепленные) компоненты разложения. Как уже указывалось выше, конкретные рабочие формулы для (3) были получены нами с помощью специализированного программного комплекса, общая идея которого была описана в [5]. В этой статье, в качестве иллюстрации, мы приводим расчеты методами **CCSD**, **CCSDT**, **CCSDTQ** и **FCI** для модельной системы **H₈**.

Численные данные

Модель H₈ является классической задачей, предназначенней для тестирования качества различных подходов в описании корреляционных эффектов (см. например, [7,8]). Она представляет собой четыре молекулы водорода в октагональной конфигурации (рис.1), которая определяется параметром α (a.u.). Значения α в интервале {0–0.1} соответствуют квазивырожденной конфигурации комплекса, тогда как $\alpha > 0.1$ – невырожденной. Расстояние (H-H) в молекуле водорода выбирается фиксированным ($d=2$ a.u.), расчет проводится в минимальном базисе [9].

^{*} В связи с неактуальностью в настоящей работе не приводятся результаты расчетов **CCD**.

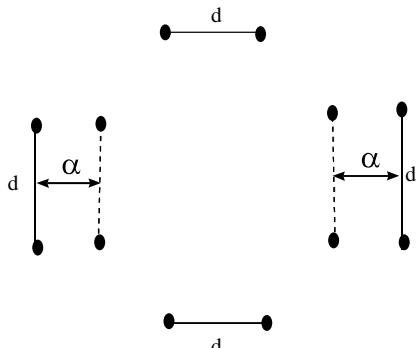


Рис.1 Геометрическая структура модели H8. Параметр α позволяет плавно изменять геометрию комплекса.

При изучении возможностей кластерных методов определенный интерес представляет также исследование структуры волновой функции при различных значениях параметра α . Ранее, для подобных целей нами было предложено использовать весовые индексы W_k , которые характеризуют вклад k -кратно возбужденных конфигураций (с учетом нелинейных зависимостей). При этом особенность метода CC (в частности CCSD) является возможность оценить значимость даже тех конфигураций, которые явно не участвуют в вычислительном процессе. Коэффициенты, определяющие вклад заданной электронно-возбужденной конфигурации, находятся как скалярные произведения данного детерминанта ($\langle \Psi_1(k) |$) и волновой функции (1). Таким образом, общий вес k -кратно возбужденных конфигураций (W_k) может быть описан как:

$$W_k = \sum_i |\langle \Psi_1(k) | \exp(\hat{T}) | 0 \rangle|^2 \quad (4)$$

При этом в силу “промежуточной нормировки”, референсное состояние всегда имеет вклад, равный единице:

$$W_0 = \langle 0 | \exp(\hat{T}) | 0 \rangle = 1. \quad (5)$$

Результаты расчетов W_k методом CCSD для модели H₈ приведены в таблице 1. Из этих данных следует, что уже в невырожденной геометрической конфигурации ($\alpha = 1$) значителен вклад двухчастичных возбуждений ($W_2 = 0.1254$) и относительно велик также вклад четырехчастичных возбуждений ($W_4 = 0.5219 \cdot 10^{-2}$). При переходе к квазивырожденной геометрической конфигурации ($\alpha = 0.0001$) эти веса существенно возрастают, что является индикатором значимости соответствующих возбуждений. Интересно, что весовые индексы CCSD неплохо коррелируют с аналогичными величинами метода FCI (даже при $\alpha = 0.0001$, см. табл. 1). При этом естественно предположить, что приближенная схема CCSD, которая лишь эффективно учитывает четырехкратные конфигурации за счет нелинейных компонент ($T_1^4, T_1^2 T_2$ и T_2^2), может оказаться слишком грубой в *условиях квазивырождения*. Последующие расчеты энергии корреляции ($\Delta E_{\text{corr.}}$) подтверждают это.

Таблица 1. Вклады электронно-возбужденных конфигураций кратности k (W_k) в волновую функцию метода CCSD при различных значениях параметра α . В последнем столбце приведены данные для метода полного конфигурационного взаимодействия (FCI)

	$\alpha=1$	$\alpha=0.5$	$\alpha=0.1$	$\alpha=0.0001$	$\alpha=0.0001$ (FCI)
W_1	$0.1164 \cdot 10^{-3}$	$0.4088 \cdot 10^{-5}$	$0.1966 \cdot 10^{-3}$	$0.4499 \cdot 10^{-3}$	$0.6383 \cdot 10^{-3}$
W_2	0.1254	0.1401	0.3167	0.6573	1.1746
W_3	$0.7912 \cdot 10^{-5}$	$0.3479 \cdot 10^{-6}$	$0.4953 \cdot 10^{-4}$	$0.2597 \cdot 10^{-3}$	$0.3949 \cdot 10^{-1}$
W_4	$0.5219 \cdot 10^{-2}$	$0.5486 \cdot 10^{-2}$	$0.1247 \cdot 10^{-1}$	$0.2761 \cdot 10^{-1}$	$0.2418 \cdot 10^{-1}$
W_5	$0.1080 \cdot 10^{-6}$	$0.5917 \cdot 10^{-8}$	$0.6184 \cdot 10^{-6}$	$0.3491 \cdot 10^{-5}$	$0.2462 \cdot 10^{-3}$
W_6	$0.8642 \cdot 10^{-4}$	$0.7489 \cdot 10^{-4}$	$0.1409 \cdot 10^{-3}$	$0.3182 \cdot 10^{-3}$	$0.1429 \cdot 10^{-3}$

Зависимость $\Delta E_{\text{corr.}}$ метода от параметра α приведена в таблице 2. Из этих данных следует, что приближенные модели CCSD и CCSDT дают значения $\Delta E_{\text{corr.}}$, существенно отличающиеся от точных значений FCI. При этом качество описания корреляционных

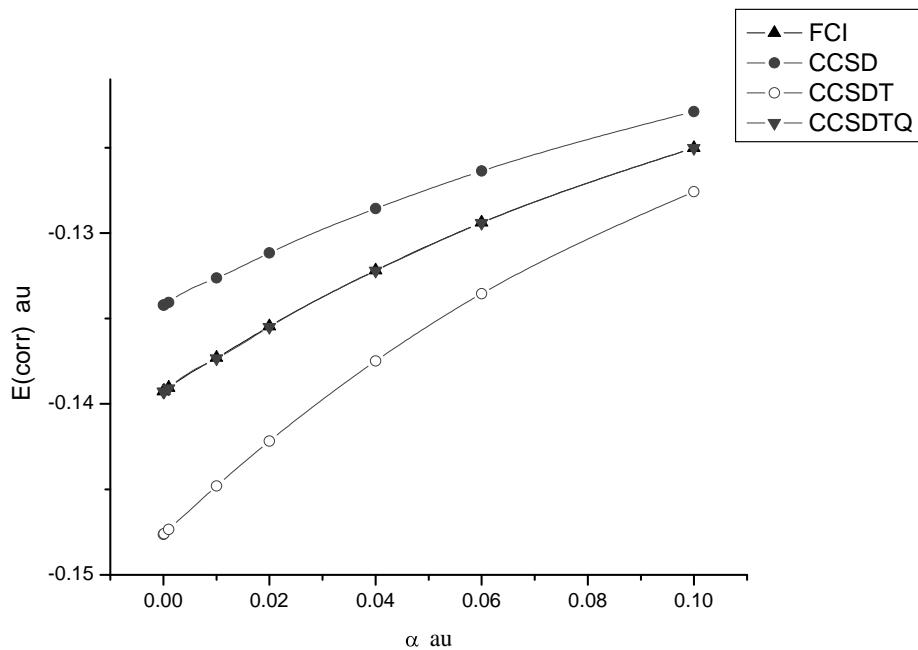


Рис.2 Электронная корреляция в модели H8 при различных значениях геометрического параметра α . Центральная линия соответствует методам FCI и CCSDTQ, данные для которых практически совпадают.

эффектов заметно снижается при переходе от невырожденной конфигурации ($\alpha > 0.1$) к вырожденной ($\alpha = 0$). Для большей наглядности поведение ΔE_{corr} кластерных методов и FCI в интервале $\alpha = 0 - 0.1$ представлены на рис. 2. Как показывает рисунок, метод CCSDT, являющийся в других случаях чрезвычайно мощным расчетным инструментом, оказался неспособным корректно описывать указанную систему, поскольку энергия корреляции существенно завышена. В целом данные об энергии корреляции (в согласии с весовыми индексами) говорят о принципиальной важности четырехчастичных возбуждений в этой системе. Прямой расчет методом CCSDTQ подтверждает этот вывод. На рис.2 кривая, описывающая ΔE_{corr} в методе CCSDTQ, практически совпадает с таковой для FCI (центральная линия).

Таблица 2. Энергии корреляции основного состояния H₈ в различных кластерных моделях и FCI

α	ΔE_{corr}			
	CCSD	CCSDT	CCSDTQ	FCI
0	-0.134221	-0.147631	-0.139275	-0.139260
0.0001	-0.134205	-0.147603	-0.139274	-0.139240
0.001	-0.134056	-0.147341	-0.139092	-0.139057
0.01	-0.132626	-0.144805	-0.137327	-0.137295
0.06	-0.126367	-0.133547	-0.129410	-0.129389
0.1	-0.122904	-0.127583	-0.125032	-0.125018
0.5	-0.111723	-0.112492	-0.112410	-0.112409
1	-0.109599	-0.110119	-0.110145	-0.110145

Выводы

Автоматическая генерация уравнений и соответствующего компьютерного кода для различных СС моделей открывает новые перспективы при исследовании высокоточных кластерных подходов. Анализ конкретных расчетных данных в различных структурно-

химических задачах позволяет выявить потенциальные возможности приближенного метода, сформулировать требования к структуре волновой функции. Так, на примере тестовой задачи H_8 показано, что никакие уточнения в описании трехчастичных возбуждений принципиально не способны решить эту задачу, поскольку даже точный учет T_3 в методе CCSDT не дает корректного поведения. Однако такое решение может быть найдено на пути к CCSDTQ схеме.

В заключение также отметим, что проблема электронной корреляции была и остается одной из самых сложных квантовохимических проблем, успешное решение которой требует не только глубоко разработанных теоретических подходов, но и соответствующих специализированных компьютерных технологий.

Литература

1. Gauss J., Stanton J.F. J.Chem.Phys. 2002. V.116, №5. P.1773-1782.
2. Kucharski S.A., Kolaski M., Bartlett R.J. J.Chem.Phys. 2001. V.114, №2. P.692-700.
3. Piecuch P., Kucharski S.A., Bartlett R.J. J.Chem.Phys. 1999. V.110, №3. P.6103-6122.
4. Musial M., Kucharski S.A., Bartlett R.J., Chem.,Phys.,Lett. 2000. V.320. P.542-548.
5. Иванов В.В., Лях Д.И. Вестн. Харьк. ун-та. 2002. Химия. №549. вып 8(31).С.15-20.
6. Cizek J.J. Chem.Phys. 1966. V.45. P.4256-4266.
7. Kucharski S.A., Balkova A., Szalay P.G., Bartlett R.J. J.Chem.Phys. 1992. V.97, №6. P.4289-4300.
8. Ivanov V.V., Adamowicz L. J.Chem.Phys. 2000. V.113, №19. P.8503-8513.
9. Jankowski K., Meissner L., Wasilewski J. Int. J. Quant. Chem. 1985. V.28. P. 931

Поступила в редакцию 13 сентября 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). D.I.Lyakh, V.V.Ivanov, L.Adamowicz. The coupled cluster theory with exact account of four-particle excitations with computer aided cluster diagram generation method.

The automated enumeration of coupled cluster linked diagrams has been used for production of the equations and corresponding computer code with the account of up to four-particle excitations. Test calculations for H_8 model demonstrate the capability of different cluster theories in investigating chemical problems connected with degeneracy.