

ЧЕТВЕРТЫЙ ПОРЯДОК  
МНОГОЧАСТИЧНОЙ ТЕОРИИ  
ВОЗМУЩЕНИЙ:  
ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ В  
РАСЧЕТАХ ВЫСОКОЙ ТОЧНОСТИ

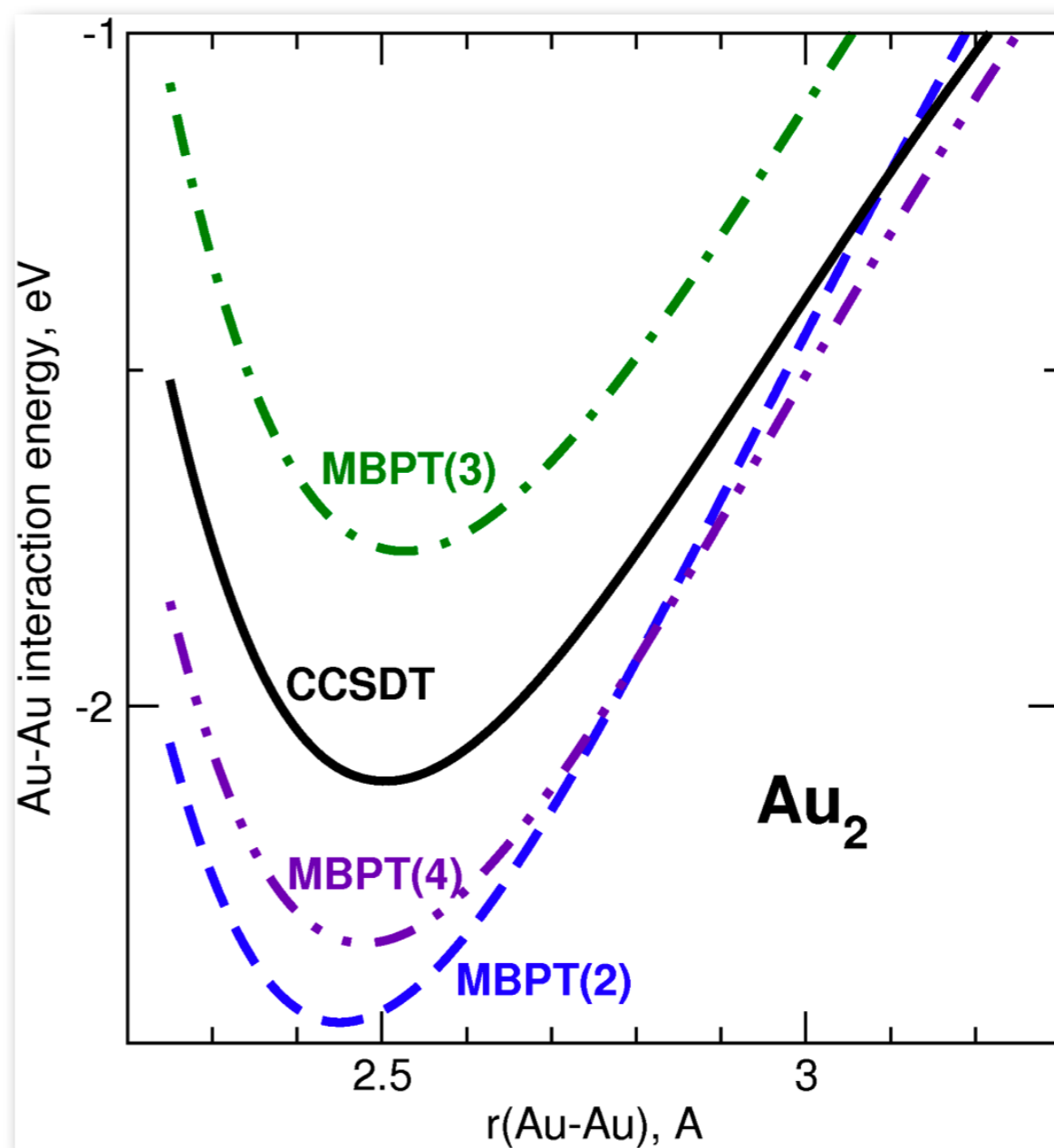
А.Зайцевский

ИВЭПТ, РНЦ «Курчатовский институт», Москва  
ПИЯФ РАН, Гатчина

[zaitsevskii@kintech.ru](mailto:zaitsevskii@kintech.ru)  
<http://rel.kintechlab.com/>

# многочастичная теория возмущений 4-го порядка (МВРТ(4))

- ★ наиболее простой, физически прозрачный и удобный для компьютерной (в том числе параллельной) реализации способ описания корреляции с учетом эффектов связанных трехкратных амплитуд
- медленная сходимость МВРТ (для соединений тяжелых переходных металлов - очень часто) даже в ситуации с одной ведущей конфигурацией → низкая точность результатов
- сложности экстраполяции полных электронных энергий к бесконечному порядку (очевидная схема с  $[L/L-1]$  аппроксимантами Паде неуместна в четных порядках МВРТ)



Потенциальные кривые основного электронного состояния Au<sub>2</sub> (псевдопотенциал, базис aug-cc-VTZ). В рассматриваемом интервале межъядерных расстояний результаты CCSDT близки к точным для выбранного базиса (full-CI).

# паде-аппроксимация ряда МВРТ для корреляционной энергии

$$E(z) = E_{HF} + z^2 e_2 + z^3 e_3 + \dots \longrightarrow$$

$$\delta E(z) : E(z) = e_0 + e_1 z + \delta E(z) z^2$$

$$\delta E(z) = e_2 + z e_3 + z^2 e_4 + \dots$$

$z$  - параметр возмущения ( $E(z) \longleftarrow H = H_0 + zV$ )

$\delta E(1)$  - корреляционная энергия

рациональная аппроксиманта

$$\delta E(z) \approx [L/M](z) = A_L(z)/B_M(z)$$

квадратичная аппроксиманта

$$\delta E(z) \approx [L/M, K](z)$$

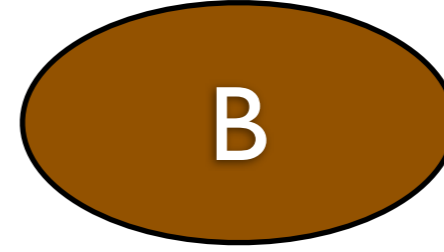
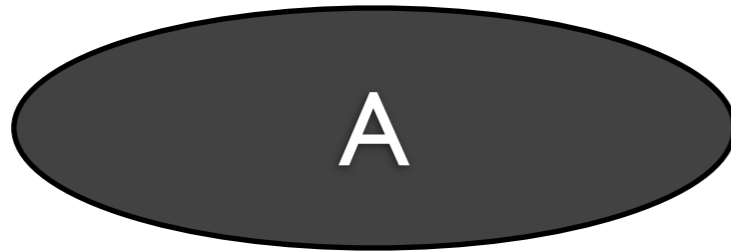
$$= \frac{1}{2B_M(z)} \left( A_L(z) \pm \sqrt{A_L(z)^2 - 4B_M(z)C_K(z)} \right)$$

$A_L, B_M, C_K$  - полиномы степеней  $L, M, K$  соответственно

- квадратичные аппроксиманты воспроизводят точки ветвления (branch points) на поверхности  $E(z)$ , что недостижимо с полиномами (парциальными суммами) и рациональными аппроксимантами конечных степеней
- наилучшие результаты достигаются с  $[0/2]$  и  $[0/1,1]$  аппроксимацией  $\delta E(z)$  (в отношении асимптотики - аналоги  $[2/2]$  для  $E(z)$ )

# паде-аппроксиманты, проблема #1: оценки энергий несепарабельны

то есть для невзаимодействующих подсистем



где, очевидно, должно быть  $E(AB) = E(A) + E(B)$

МВРТ(N):  $E(AB) = E(A) + E(B)$  ok!

НО

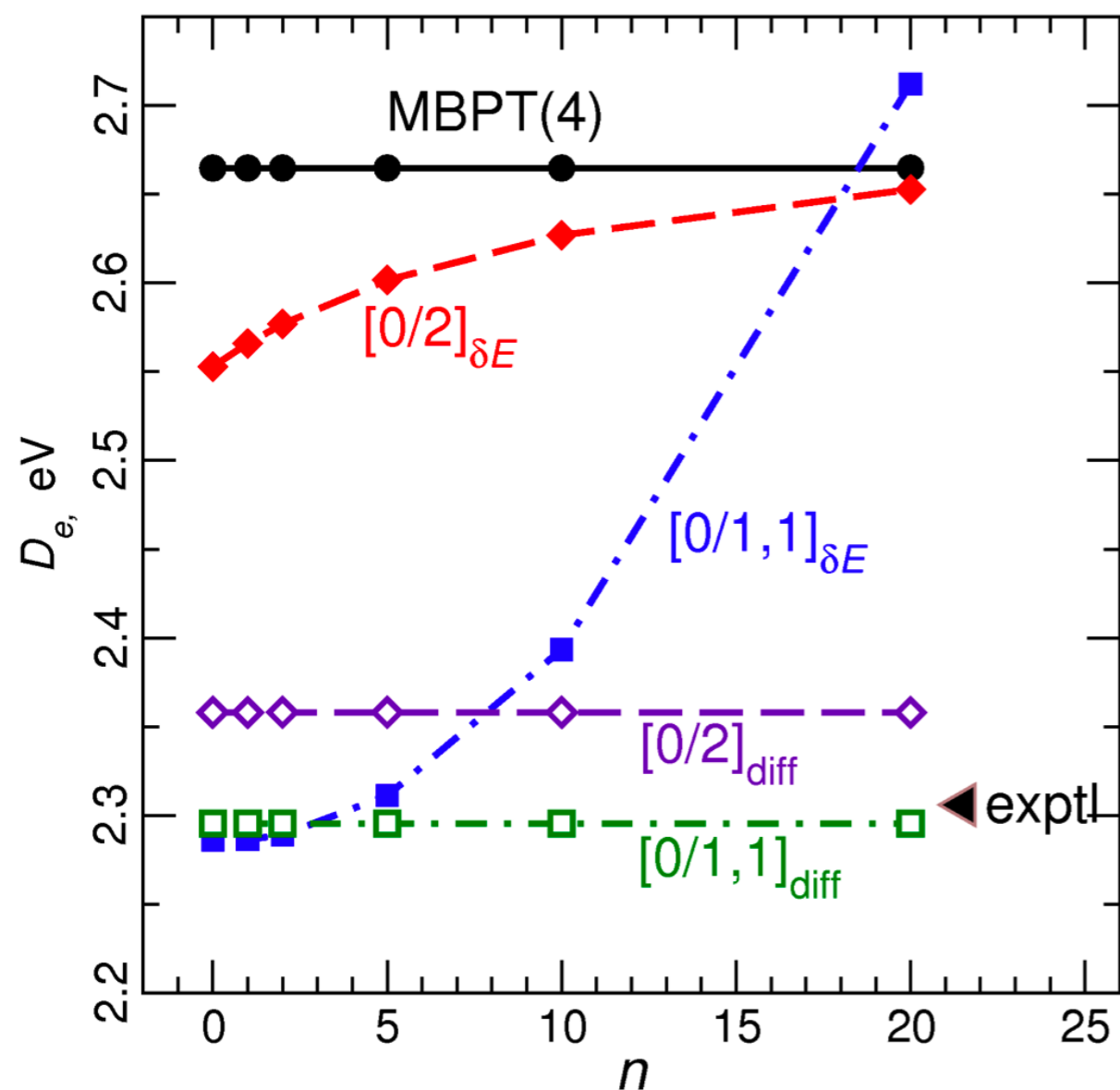
[L/M]:  $E(AB) \neq E(A) + E(B)$

[L/M,K]:  $E(AB) \neq E(A) + E(B)$

за исключением случаев,  
когда A и B одинаковы  
(экстенсивность все же есть)

- вне зависимости от того, аппроксимируется  $E(z)$  или  $\delta E(z)$
- справедливо и для популярных [L/L-1] аппроксимант, построенных по результатам расчетов в нечетных порядках МВРТ

# модельный пример: расчет энергии диссоциации молекулы $\text{Au}_2$ в присутствии $n$ молекул воды, не взаимодействующих с ней и друг с другом



паде-экстраполяция полных корреляционных энергий ухудшает результаты для больших гетерогенных систем (еще пример - "малая органическая подсистема - большой кластер металла")

(A Zaitsevskii, *Chem. Phys. Lett.* **495**, 141–145 (2010))

частичное решение проблемы - экстраполяция *разностей корреляционных энергий* (дифференциальных корреляционных энергий) для процессов (реакций)

Результаты расчета по MBPT(4), как и положено, не зависят от наличия удаленных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , тогда как паде-экстраполяция корреляционных энергий системы  $\text{Au}_2(\text{H}_2\text{O})_n$  в целом ( $[0/2]_{\delta E}$  и  $[0/1,1]_{\delta E}$ ) приводит к нефизической зависимости  $D_e$  от  $n$ .

в приводимом примере оценки  $D_e(\text{Au}_2)$ , полученные экстраполяцией ряда для  $E(r_{\text{Au-Au}}=r_e) - E(r_{\text{Au-Au}}=\infty)$ , ( $[0/2]_{diff}$  и  $[0/1,1]_{diff}$ ), не зависят от  $n$ .

# оценки энергий диссоциации Au<sub>2</sub> и Hg<sub>2</sub> по МВРТ

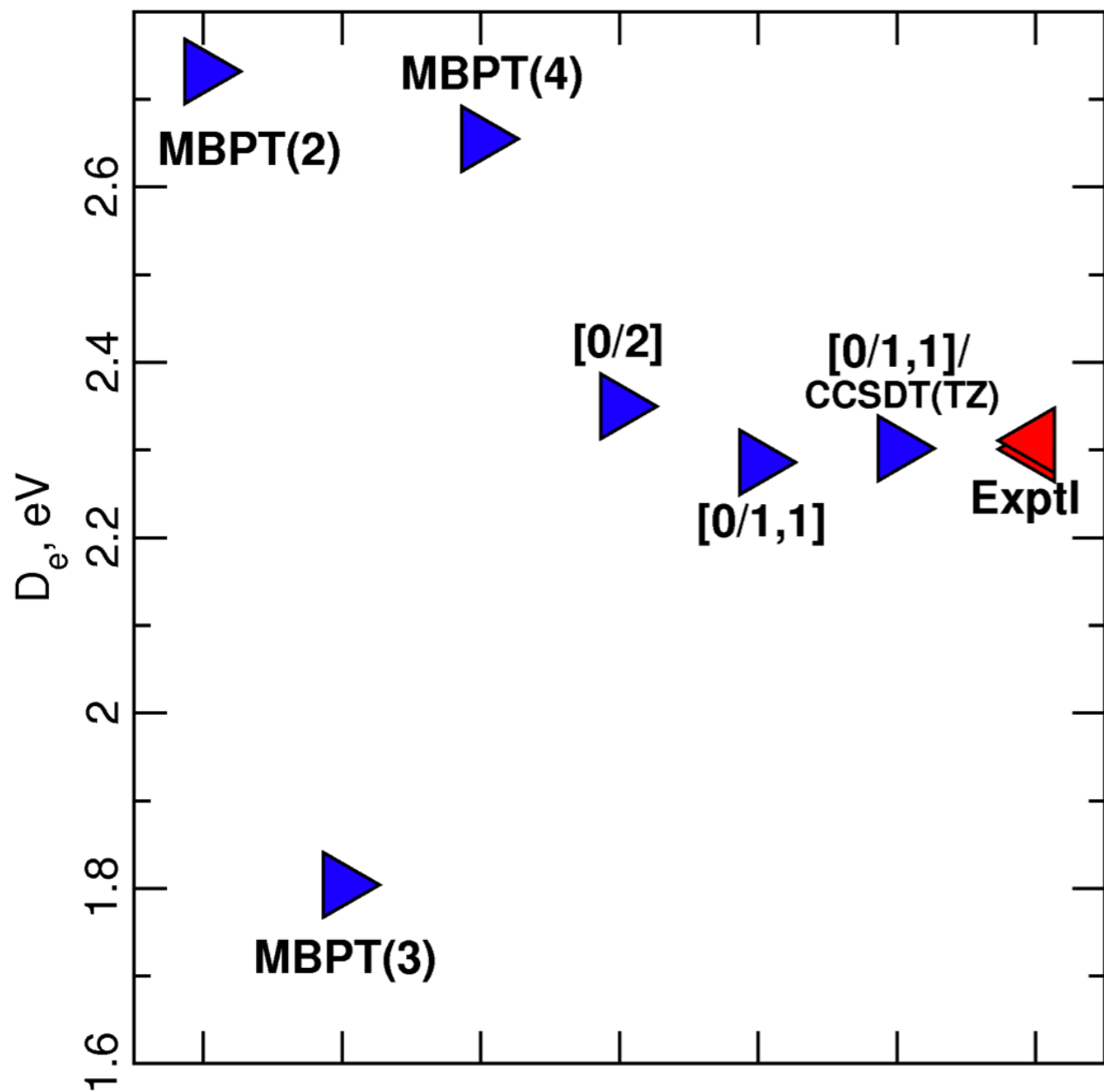
- модель: релятивистские псевдопотенциалы 60-электронных остовов
- коррелированы все явно рассматриваемые электроны (оболочки с  $n=5,6$ )
- предел полного базиса (CBS): трехточечная экстраполяция  
aug-TZ+cv - aug-QZ+cv - aug-5Z+cv  
[К.А. Peterson et al., *J. Chem. Phys.* **100**, 7410 (1994)]  
*отдельно для поправок каждого порядка*
- паде-экстраполяция *разностей корреляционных энергий* ( $E(r)-E(\infty)$ )
- введены поправки на зависящие от спина релятивистские эффекты, полученные в рамках релятивистской DFT
- композитные схемы ([0/2] / CCSDT(TZ) и [0/1,1] / CCSDT(TZ):

$$\begin{aligned}\Delta(\delta E) &= \Delta(\delta E)_{\text{МВРТ/РА, outer-core electrons correlated, CBS}} \\ &- \Delta(\delta E)_{\text{МВРТ/РА, valence only correlated, small basis}} \\ &+ \Delta(\delta E)_{\text{CCSDT, valence only correlated, small basis}}\end{aligned}$$

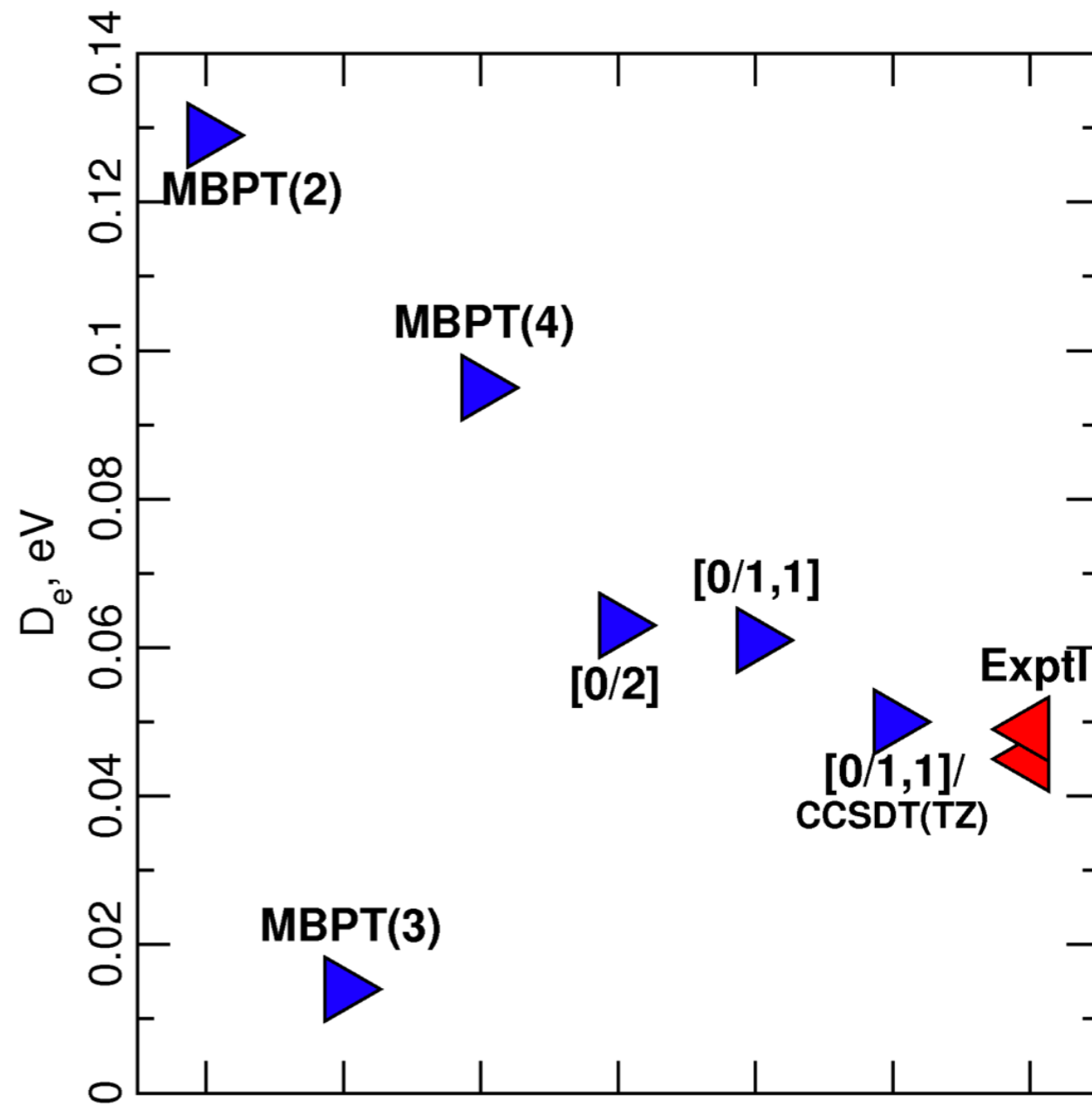
МВРТ/РА = [0/2] или [0/1,1]

small basis - в данном случае aug-VTZ

(! CCSDT в этом варианте занижает  $D_e(\text{Hg}_2)$  более чем вдвое)



энергия диссоциации Au<sub>2</sub>



энергия диссоциации Hg<sub>2</sub>

для соединений легких элементов сходимость MBPT обычно лучше, но  
паде-экстраполяция все же целесообразна

## энергии реакций при 0° К, кJ/mol (CBS)

	2HS→H <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	2HS→HS <sub>2</sub> +H
Эксп.	-261.6	43.5
MBPT (4)	-270.2	38.5
[0/2]	-268.2	42.1
[0/1,1]	-267.1	42.0
MBPT (4) /CCSDT (TZ)	-263.8	40.6
[0/2] /CCSDT (TZ)	-263.4	42.2
[0/1,1] /CCSDT (TZ)	-262.7	40.9
MRCI+Davidson (a)	-251.8	50.3
G3 (b)	-252.0	48.9

(a) Ch. Zhou, K. Sendt, B. S. Haynes, J. Phys. Chem. A 112, 3239-3247 (2008)

(b) B.K. Decker, N.G. Adams, L.M. Babcock, T.D. Crawford, H.F. Schaefer, J Phys.Chem. A 104, 4636 (2000)

# предварительное преобразование ряда МВРТ по Феенбергу

$$\{e_n\} \longrightarrow \{e'_n(\lambda)\}$$
$$e'_n(\lambda) = \frac{1}{(1-\lambda)^{n-1}} \sum_{j=2}^n \binom{n-2}{j-2} (-\lambda)^{n-j} e_j, \quad n \geq 2,$$

**= (сжатие / растяжение невозмущенного спектра, не меняющее сумму сходящегося ряда)**

- подбор параметра из условия максимального удаления точек ветвления квадратичной паде-аппроксиманты от начала координат ( $z=0$ ), эффективно работающий для полных корреляционных энергий молекул соединений легких элементов [D.Z. Goodson, *J. Chem. Phys.* **113** 6461 (2000)], мало что дает применительно к соединениям тяжелых переходных металлов и дифференциальным корреляционным энергиям,
- небольшое (обычно 10-15%) сжатие спектра, уменьшающее диагональную часть возмущения, в большинстве случаев улучшает результаты

# сухой остаток

- *паде-экстраполяция полных энергий* многоэлектронных систем, полученных в рамках *МВРТ*, *бесперспективна* в расчетах сложных гетерогенных систем *из-за несепарабельности* получаемых оценок энергии
- применение процедуры паде-аппроксимации к *дифференциальным корреляционным энергиям* процессов (реакций) в значительной степени решает эту проблему. возможно, это приведет к *реанимации МВРТ(4)* как средства квантовохимических *расчетов высокой точности*
- паде-экстраполяция *дифференциальных корреляционных энергий* (особенно с использованием квадратичных аппроксимант) систематически и значительно улучшает оценки энергетических характеристик. в применении к соединениям тяжелых переходных металлов подобная экстраполяция необходима для получения количественных результатов при помощи *МВРТ(4)*
- полезность предварительного преобразования ряда *МВРТ* по Феенбергу не исключена, но точные правила определения оптимального параметра преобразования пока не найдены
- паде-экстраполяция целесообразна при использовании *МВРТ(4)* в рамках композитных схем

**Автор выражает признательность А. Титову и А. Грановскому**  
**Работа выполнена при поддержке Российского фонда**  
**фундаментальных исследований (проекты 09-03-00655-а и**  
**09-03-12255-офи\_м)**