

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Бохан Денис Александрович

**Метод явнокоррелированных связанных
кластеров CCSD(F12) и алгоритмы на его основе**

02.00.04 – Физическая химия

02.00.17 – Математическая и квантовая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в лаборатории молекулярных пучков на кафедре физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Официальные оппоненты: Титов Анатолий Владимирович
доктор физико-математических наук, Петербургский институт ядерной физики имени Б. П. Константинова национального исследовательского центра "Курчатовский институт", руководитель отделения перспективных разработок

Николаев Александр Васильевич
доктор физико-математических наук, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцина МГУ имени М. В. Ломоносова, отдел физики атомного ядра, ведущий научный сотрудник

Дьячков Павел Николаевич
доктор химических наук, профессор, Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, лаборатория квантовой химии, главный научный сотрудник

Защита диссертации состоится "18 " октября 2019 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.02.04 Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, аудитория 446.

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М. В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, дом 27) и на сайте ИАС "Истина": <https://istina.msu.ru/dissertations/202233489>

Автореферат разослан "___" _____ 2019 г

Ученый секретарь
Диссертационного совета
МГУ.02.04,
кандидат химических наук,
доцент



М. И. Шилина

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Современные научные исследования в области химии, физики, биологии и других наук в большинстве своём включают не только экспериментальное изучение тех или иных объектов, их свойств и превращений друг в друга, но также теоретическое моделирование и вычисления, необходимые для надёжной интерпретации получаемых экспериментальных данных. В частности, для определения свойств и строения молекулярных систем исследователю необходима информация об электронной структуре изучаемых объектов. Такая информация может быть получена при решении электронного уравнения Шрёдингера для изучаемой системы, и в современной квантовой химии имеется множество инструментов для этих целей. Современные методы решения электронной задачи в большинстве своём основаны на разложении искомых волновых функций по базису атомных орбиталей, что весьма удобно с точки зрения программной реализации, так как вся вычислительная процедура в итоге сводится к манипуляциям с молекулярными интегралами. Существующие алгоритмы расчёта одноэлектронных и двухэлектронных интегралов от атомных гауссовых орбиталей обладают очень высокой вычислительной эффективностью, что даёт дополнительные преимущества при использовании подходов, основанных на разложениях по базисам атомных орбиталей. С другой стороны, на практике возможно использование лишь конечного числа базисных функций, что существенно ограничивает точность квантовохимических расчётов при использовании методов, которые учитывают эффекты электронной корреляции. Сильная зависимость точности вычисления энергии электронной корреляции от размера базиса атомных орбиталей обусловлена использованием одноэлектронного приближения для представления искомых волновых функций; потеря точности происходит вследствие невозможности адекватной аппроксимации волновых функций при малых межэлектронных расстояниях. Таким образом, применение одноэлектронного приближения для расчётов в конечных наборах базисных функций представляет собой фундаментальную проблему современной квантовой химии. Для решения этой проблемы были предложены так называемые явнокоррелированные методы, которые предполагают явное включение межэлектронного расстояния в структуру волновых функций и, таким образом, выходят за рамки одноэлектронного приближения.

В данной диссертационной работе представлена разработка и программная реализация явнокоррелированного метода связанных кластеров с включением однократных и двукратных возбуждений CCSD(F12), а также методов и алгоритмов на его основе. Разработка явнокоррелированных методов для решения фундаментальной проблемы описания короткодействующей корреляции в слу-

чае возбуждённых и ионизованных состояний молекул определяет актуальность представленных в диссертации научных исследований. Не менее актуальными задачами, решёнными в рамках данной диссертации, являются развитие методологии расчёта средних значений локальных мультипликативных операторов на волновых функциях метода CCSD(F12), а также вычисление значений функций отклика (статических и динамических поляризуемостей). Актуальность разработки явнокоррелированных методов определяется также и практическим аспектом квантовохимических вычислений. Метод CCSD(T), часто используемый в качестве "золотого стандарта" при оценке энергий корреляции, широко применяется в термохимических расчётах, но достичь порога расчётной химической точности (0...1 ккал/моль) удастся лишь при использовании очень больших базисов. В частности, при применении корреляционно-согласованных базисов Даннинга aug-cc-pVXZ, указанная точность расчёта энтальпий реакций может быть достигнута лишь при X=5. С другой стороны, вычислительные затраты метода CCSD(T) пропорциональны $N_{occ}^3 N_{virt}^4$, где N_{occ} и N_{virt} числа занятых и виртуальных орбиталей. Учитывая такую высокую стоимость расчёта стандартным методом, разработка подхода с уменьшенной зависимостью от размера базиса становится особо актуальной. Разработанный в рамках данной диссертации метод CCSD(F12)(T) позволяет достичь точности в 1 ккал/моль при расчёте энтальпий реакции уже при применении трёхэкспонентных базисов Даннинга (aug-cc-pVDZ). Высокая точность явнокоррелированных методов особенно полезна при изучении дисперсионно-связанных систем. Описание структуры и энергетических параметров слабосвязанных систем представляет собой весьма сложную задачу даже для современной квантовой химии. Сложность задачи обусловлена именно тем фактом, что связывание молекул происходит за счёт флуктуаций электронной плотности, а возникающие при этом дисперсионные силы очень малы по абсолютной величине - энергии связи в таких системах, как правило, не превышают нескольких кДж/моль. Значит, в данном случае требуются квантовохимические методы, способные давать корректные оценки энергетических параметров с весьма высокой точностью, но при этом не очень дорогие в вычислительном аспекте. Метод CCSD(F12)(T) хорошо подходит для этих целей и широко применяется для расчёта свойств слабосвязанных систем.

Одной из важнейших задач квантовой химии является предсказание свойств тех систем, которые трудно поддаются экспериментальному изучению, в том числе метастабильных или короткоживущих интермедиатов. Для решения данной задачи требуется подход, который бы гарантировал точность результатов независимо от класса изучаемых систем. Так, широко применяемый исследователями метод функционала плотности, хотя и характеризуется низкими вы-

числительными затратами и зачастую позволяет получить результаты с приемлемым уровнем точности, тем не менее не может гарантировать надёжность результатов в общем случае. Это связано с тем фактом, что параметризация обменно-корреляционных функционалов, как правило, производится по определённому набору молекул, и если требуется описание объекта иной природы, то надёжность результата всегда остаётся под вопросом. С другой стороны, высокоточные неэмпирические методы типа CCSD(T) позволяют получить надёжные результаты лишь при использовании расширенных базисов, содержащих функции с большим значением угловым моментом, что делает подобные вычисления весьма дорогостоящими даже для малых систем. Отдельной проблемой является возникающая при увеличении размеров системы линейная зависимость базисов атомных орбиталей. Хотя она и решается удалением линейно-зависимых функций, но надёжность и точность результатов может при этом пострадать. Явнокоррелированные методы, позволяющие получить надёжные результаты с применением базисов без функций с большим угловым моментом, могут быть весьма удобным инструментом для предсказательных вычислений и весьма полезны исследователю при изучении молекулярных процессов. Разработка явнокоррелированных методов, таким образом, важна как с фундаментальной, так и с практической точек зрения, что и определяет актуальность представленных в данной диссертации разработок и результатов.

Степень разработанности темы исследования. Разработки различных явнокоррелированных методов велись с конца 20-х годов прошлого столетия, и в настоящее время существует большое количество подходов, использующих включение геминалей того или иного вида в структуру волновых функций. На данный момент разработано и программно реализовано несколько вариантов метода явнокоррелированных связанных кластеров, и все эти варианты используют геминали Слэйтера, а также условия Като для определения геминальных амплитуд. Вычисление необходимых трех- и четырёхэлектронных интегралов производится по алгоритмам, основанным на применении вспомогательных дополняющих базисных наборов (CABS). Такой подход требует построения этих наборов для каждого конкретного базиса атомных орбиталей, что существенно ограничивает область практического применения этого варианта метода CCSD(F12) или его упрощённых аналогов. Разработанная в рамках данной работы версия использует численные квадратуры для расчёта многоэлектронных интегралов и может применяться без ограничений для любых систем и базисов. Явнокоррелированные варианты уравнений движения на основе метода связанных кластеров (ЕОМ-СС) для вычисления потенциалов ионизации и сродства к электрону не были разработаны вовсе и в данной диссертации представлены впервые. Методики расчёта энергии электронных переходов в рамках

подхода явнокоррелированных уравнений движения, а также уравнений движения с преобразованием подобия, основанных на методе CCSD(F12), тоже представлены впервые. В литературе предложен метод теории линейного отклика волновых функций, получаемых в рамках подхода явнокоррелированных связанных кластеров. Этот метод также даёт возможность вычислять энергии электронного возбуждения. Для описания систем с открытыми оболочками было разработано несколько вариантов явнокоррелированной многоконфигурационной теории возмущений, а также метод связанных кластеров CCSD(F12)-о. Форма явнокоррелированных волновых функций для этих методов впервые была предложена в данной диссертационной работе. Вычисление средних значений мультипликативных операторов на волновых функциях метода CCSD(F12) также не было описано в литературе и впервые предложено диссертантом. Упомянутый выше явнокоррелированный вариант теории отклика применяется также для расчёта таких свойств, как статическая и динамическая поляризуемость, а в рамках данной диссертации была предложена модель явнокоррелированных волновых функций для описания поляризованных состояний молекул (то есть состояний, возникающих при наложении внешнего электрического поля). Вычисление дисперсионных коэффициентов методом Казимира-Полдера и соответствующая схема расчёта динамических поляризуемостей на мнимых частотах методом CCSD(F12) также не описаны в литературе и в данной работе предложены впервые. Существенный прогресс достигнут в разработке методов расчёта градиентов электронных энергий по ядерным координатам - на данный момент реализация выполнена на уровне MP2-F12 с применением CABS. Ещё одной нерешённой задачей явнокоррелированных подходов является развитие методики построения волновых функций с геминалями, состоящими из нескольких слэйтеровых экспонент; возникающая проблема нелинейной оптимизации геминальных параметров делает такую задачу очень сложной. Программные реализации CCSD(F12) и других явнокоррелированных методов, базирующихся в том числе и на полученных в данной работе аналитических результатах, доступны в таких программных пакетах, как DALTON, TURBOMOLE, MOLPRO и CFOUR.

Цели и задачи диссертационной работы. Основной целью работы является разработка и программная реализация высокоточных явнокоррелированных методов расчёта электронной структуры молекулярных систем на основе подхода CCSD(F12). Разрабатываемые целевые методы должны давать возможность вычисления свойств молекул в различных состояниях (основном, возбуждённом, ионизованном, поляризованном и т.д.), при этом высокая точность вычислений должна достигаться уже при использовании двухэкспонентных (aug-cc-pVDZ) или трёхэкспонентных (aug-cc-pVTZ) базисов Даннинга.

Для достижения поставленных целей были разработаны и программно реализованы следующие методы и вычислительные схемы:

1. CCSD-F12 с применением условий Като для определения геминальных амплитуд;
2. CCSD(F12) с применением численных квадратур для вычисления многоэлектронных интегралов;
3. псевдоспектральные численные квадратуры для расчёта многоэлектронных интегралов;
4. теория возмущений второго порядка UMP2-F12 на функциях неограниченного метода Хартри-Фока;
5. методы явнокоррелированных уравнений движения для расчёта потенциалов ионизации (IP-EOM-CCSD(F12)) и сродства к электрону (EA-EOM-CCSD(F12));
6. метод явнокоррелированных уравнений движения EE-EOM-CCSD(F12) и его модификация с преобразованием подобия EE-STEOM-CCSD(F12) для расчёта энергий возбуждения;
7. метод конфигурационного взаимодействия с использованием собственных векторов метода EE-EOM-CCSD(F12) для вычисления энергии спин-орбитального взаимодействия в возбуждённых состояниях молекул (EE-EOM-SOCI(F12));
8. методы явнокоррелированных уравнений движения для расчёта потенциалов двойной ионизации (DIP-EOM-CCSD(F12)) и сродства к двум электронам (DEA-EOM-CCSD(F12));
9. явнокоррелированные Λ -уравнения;
10. метод вычисления средних значений одночастичных мультипликативных операторов на волновых функциях метода CCSD(F12);
11. метод расчёта производных кластерных амплитуд CCSD(F12) по внешнему переменному электрическому полю (для действительных и мнимых частот) и метод вычисления статических и динамических поляризуемостей, а также дисперсионных коэффициентов в рамках подхода CCSD(F12).

Объект и предмет исследования. В качестве объекта исследования рассматривается метод явнокоррелированных связанных кластеров CCSD(F12). Исследования, выполненные в рамках данной диссертационной работы направлены на развитие методов и алгоритмов для расчёта спектроскопических и термодинамических свойств молекулярных систем. Таким образом, предметом проведённых исследований являются алгоритмы и методы на основе модели CCSD(F12), позволяющие производить высокоточные расчёты упомянутых свойств молекул.

Научная новизна. Для теоретической формулировки и программной реализации метода CCSD(F12) с применением условий Като потребовалось произвести детальный анализ уравнений, определяющих амплитуды, а также обосновать выбор лагранжиана (для функционала энергии); в данной диссертации это было сделано впервые. Псевдоспектральные численные квадратуры позволяют уменьшить количество точек сетки, что значительно увеличивает эффективность расчёта многоэлектронных интегралов, однако для применения данного подхода необходимо было решить проблему, связанную с явлением алиасинга, и такая проблема была решена в данной работе. В частности, было показано что те функции, которые используются во вспомогательных наборах CABS, идеально подходят для решения этой проблемы. Анализ волновых функций методов MP2-F12 и CCSD(F12) показал, что для случая открытых оболочек (при использовании неограниченной версии метода Хартри-Фока) стандартная форма геминальных операторов не удовлетворяет условиям Като и требует введения дополнительных членов для получения чистых спиновых функций. Все варианты уравнений движения с использованием явнокоррелированного метода CCSD(F12) были реализованы впервые; для методов EA-EOM-CCSD(F12), EE-EOM-CCSD(F12), EE-STEOM-CCSD(F12) и DEA-EOM-CCSD(F12) была предложена форма оператора возбуждения или присоединения электрона, содержащая дополнительный вклад от геминалей, что приводит к существенному повышению уровня точности вычисления расчёта целевых свойств.

Для вычисления средних значений одноэлектронных мультипликативных операторов был предложен способ расчёта соответствующих матричных элементов на волновых функциях метода CCSD(F12). Показано, что экстраполяция к пределу полного базиса для таких матричных элементов может быть выполнена так же, как это делается для энергии корреляции, а вся зависимость от базиса атомных орбиталей заключена в соответствующих одноэлектронных матрицах плотности. Способ расчёта динамических поляризуемостей методом CCSD(F12), сходный с теорией линейного отклика, также предложен в рамках данной диссертации. Для более точного описания волновых функций поляризованного состояния молекул (возникающего при наложении внешнего

электрического поля) был предложен вариант метода CCSD(F12) с расширенным геминальным оператором, учитывающим отклик на внешнее возмущение.

Применение разработанных подходов позволило произвести высокоточный расчёт дисперсионного коэффициента C_6 для димера SF_6 с целью анализа существующих экспериментальных данных и выявления наиболее корректного значения.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретические результаты, полученные при разработке метода CCSD(F12), дали толчок развитию серии явнокоррелированных методов связанных кластеров с применением условий Като. Предложенный в данной работе лагранжиан обладает таким свойством, что при ошибке δ в геминальных амплитудах погрешность определения корреляционной энергии имеет лишь порядок δ^2 , что позволяет использовать фиксированные условиями Като геминальные амплитуды с минимальной потерей точности. С практической точки зрения это даёт возможность не только исключить вычислительные затраты, связанные с оптимизацией геминальных амплитуд, но также сделать вычисления методом CCSD(F12) легче реализуемыми на практике, так как процедура оптимизации геминальных амплитуд является численно неустойчивой.

Теоретический анализ геминальных вкладов в волновые функции методов MP2-F12 и CCSD(F12) показал необходимость дополнения соответствующих геминальных операторов компонентами с обращёнными спиновыми множителями. Этот результат, в свою очередь, лёг в основу серии методов многоконфигурационной теории возмущений (например, метода CASPT2-F12, реализованного в пакете MOLPRO), разработанных различными научными группами. Геминальные операторы со спин-обращёнными компонентами были также использованы при создании метода CCSD(F12) для систем с открытыми оболочками, который был реализован в пакете TURBOMOLE.

Предложенные в данной работе методы уравнений движения на основе CCSD(F12) дают возможность производить вычисления возбуждённых и ионизованных состояний с высокой точностью уже при применении двух- и трехэкспонентных базисов Даннинга, что стало возможным благодаря дополнению оператора возбуждения или присоединения электрона членами, содержащими соответствующий геминальный вклад. Для более точного описания возбуждённых состояний предложен способ учёта спин-орбитального взаимодействия, что даёт возможность анализировать и предсказывать явнокоррелированными методами электронно-колебательные спектры высокого разрешения. Показано, что даже для систем с лёгкими атомами эффекты спин-орбитального расщепления весьма заметны, если соответствующие возбуждённые состояния вырождены. Разработанная процедура классификации собственных функций метода EOM-SO-

CI(F12) по неприводимым представлениям двойных групп даёт возможность установить релятивистскую симметрию искомым волновых функций.

Описание поляризованных состояний методом CCSD(F12) даёт возможность вычисления компонент тензора динамической поляризуемости с высокой точностью уже на уровне двухэкспонентных базисов Даннинга; эти величины необходимы для расчёта интенсивностей в спектрах комбинационного рассеяния. Вычисление дисперсионных коэффициентов C_6 в явнокоррелированном подходе особенно привлекательно при применении формулы Казимира - Полдера, так как при этом требуется выполнить расчёт лишь для мономера в двухэкспонентном базисе. Эффективность этого метода была продемонстрирована на примере димера молекулы SF_6 .

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач были использованы формализм вторичного квантования и диаграммная техника, широко применяемые при формулировке многочастичных методов квантовой химии. Геминальные вклады в операторы также представимы в диаграммном виде, что существенно упрощает формулировку и алгоритмизацию целевых явнокоррелированных методов. Вычисление необходимых интегралов от геминалей Слэйтера выполнено с помощью квадратур Рыса; этот подход широко используется для расчёта атомных интегралов в современной квантовой химии. Многоэлектронные интегралы вычисляются из трёхцентровых объектов при помощи численного интегрирования методом размытой ячейки Беке; данный метод широко применяется для расчёта интегралов при реализации метода функционала плотности. Все упомянутые в диссертации методы были реализованы в рамках программного пакета ACES3.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработанный и программно реализованный метод CCSD-F12 с применением условий Като для фиксации геминальных амплитуд позволяет вычислять энтальпии реакций с расчётной химической точностью (1 ккал/моль).
2. Разработанный и программно реализованный метод CCSD(F12) с применением численных квадратур для вычисления многоэлектронных интегралов позволяет оценивать энтальпии реакций с расчётной химической точностью уже при использовании базисов Даннинга aug-cc-pCVDZ/aug-cc-pCVTZ
3. Разработанная методика вычисления многоэлектронных интегралов с использованием псевдоспектральных численных квадратур позволяет уменьшить время вычисления многоэлектронных интегралов в 9 раз при расчётах энергий методом MP2-F12 и в 6 раз при расчётах методом CCSD(F12).

4. Дополнение геминальных операторов метода UMP2-F12 членами с обращением спинов приводит к более высокой точности вычисления корреляционных энергий систем с открытыми оболочками.
5. Разработанные и программно реализованные явнокоррелированные методы уравнений движения EOM-CCSD(F12) для потенциалов ионизации, сродства к электрону и энергий возбуждения позволяют получить близкие к предельным и экспериментальным значениям оценки искомых свойств при использовании базисов Даннинга aug-cc-pCVTZ.
6. Величины энергий спин-орбитального расщепления возбуждённых состояний молекул, полученные методом EOM-SO-CI(F12), имеют максимальные значения для вырожденных возбуждённых состояний, тогда как для молекул с абелевой симметрией такое расщепление заметно лишь в случае систем с тяжёлыми атомами.
7. Разработанный и программно реализованный алгоритм вычисления средних значений локальных мультипликативных операторов на волновых функциях метода CCSD(F12) позволяет получить близкие к предельным и экспериментальным значениям оценки дипольных и квадрупольных моментов при использовании базисов Даннинга aug-cc-pCVTZ.
8. Разработанный и программно реализованный алгоритм вычисления статических и динамических поляризуемостей, а также дисперсионных коэффициентов на волновых функциях метода CCSD(F12) позволяет получить близкие к предельным и экспериментальным значениям оценки искомых свойств отклика при использовании дважды расширенных базисов Даннинга d-aug-cc-pVTZ.
9. Для димера молекулы SF₆ значение дисперсионного коэффициента C₆ лежит в интервале 563-585 эрг · см⁶ · 10⁻⁶⁰.

Степень достоверности и апробация результатов. Для проверки разработанных явнокоррелированных методов получаемые результаты были сопоставлены с соответствующими величинами, вычисленными традиционными методами в пределе полного базиса. Оценки значений в пределе полного базиса были получены при помощи двухточечной экстраполяции с учётом асимптотического поведения ошибок энергий корреляции. Близость результатов предложенных явнокоррелированных подходов к предельным значениям и экспериментальным данным даёт основание сделать вывод о корректности разработанных методов. При формулировке и программной реализации метода CCSD(F12)

было выполнено сравнение вычисляемых энергий корреляции тестовых систем с данными, полученными в других научных группах. Это дало возможность устранить все ошибки в формулировках, а также произвести отладку версий программного обеспечения, используемых диссертантом и другими научными группами. Основные результаты диссертации были представлены в докладах на следующих конференциях:

8th World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC, Sydney, Australia, 2008); 13th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC, Helsinki, Finland, 2009); 4th Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (Port Dixon, Malaysia, 2009); 50th Sanibel Symposium, (St. Simons Island, Georgia, USA, 2010); 54th Sanibel Symposium, (St. Simons Island, Georgia, USA, 2014); 59th Sanibel Symposium, (St. Simons Island, Georgia, USA, 2019).

Публикации. Результаты опубликованы в 18 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI.

Личный вклад автора. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 12 глав, заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений, а также библиографии. Общий объем диссертации 276 страниц, из них 261 страница текста, включая 37 рисунков и 69 таблиц. Библиография включает 152 наименования на 15 страницах.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

Обзор литературы состоит из пяти частей. В первой части рассматриваются аналитические результаты: оценки ошибок при расчётах энергий корреляции в конечных базисах, а также условия Като для точных волновых функций. Вторая часть обзора содержит описание различных видов явнокоррелированных волновых функций. Третья часть содержит описание явнокоррелированного метода теории возмущений MP2-F12. В четвёртой части рассматриваются возникающие в явнокоррелированном подходе интегралы от слэйтеровских функций, а также способы их расчёта для базисов гауссовых атомных орби-

талей. Пятая часть содержит описание основных идей и уравнения одной из формулировок метода связанных кластеров CCSD-F12.

В первой главе представлена разработка и программная реализация метода явнокоррелированных связанных кластеров CCSD-F12 с применением условий Като для фиксации геминальных амплитуд. Волновые функции метода CCSD-F12 имеют вид [1]:

$$|\Psi_{CCSD-F12}\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle, \quad (1)$$

где

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}'_2, \quad (2)$$

$\hat{T}_1$ и $\hat{T}_2$ являются стандартными кластерными операторами однократных и двукратных возбуждений, а Φ_0 - определитель Слэйтера для основного состояния. Геминальные операторы со слэйтеровскими функциями [2] $f_{12} = -\frac{1}{\gamma} \exp(-\gamma r_{12})$ задаются следующим образом:

$$\hat{T}'_2 = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} t_{kl}^{ij} \left(\sum_{\alpha\beta} \langle \alpha\beta | f_{12} | kl \rangle \hat{E}_{\alpha i} \hat{E}_{\beta j} - \sum_{a,b} \langle ab | f_{12} | kl \rangle \hat{E}_{a i} \hat{E}_{b j} \right), \quad (3)$$

и для случая закрытых оболочек выражаются через генераторы унитарных групп $\hat{E}_{pq}$,

$$\hat{E}_{pq} = a_{p\uparrow}^+ a_{q\uparrow} + a_{p\downarrow}^+ a_{q\downarrow}. \quad (4)$$

Индексы $i, j, k, \dots$ нумеруют занятые орбитали, $a, b, c, \dots$ соответствуют виртуальным орбиталиям, а $\alpha, \beta, \dots$ соответствуют орбиталиям из полного набора виртуальных орбиталей. Стрелки вверх и вниз при индексах орбиталей обозначают соответствующие спиновые множители. В стандартной формулировке явнокоррелированный метод CCSD-F12 подразумевает решение уравнений на амплитуды операторов $\hat{T}_1$ и $\hat{T}_2$, а также дополнительных уравнений на геминальные амплитуды t_{kl}^{ij} . Необходимость нахождения геминальных амплитуд не только увеличивает вычислительную стоимость метода, но также привносит дополнительные сложности, связанные с численной неустойчивостью процедуры решения уравнений на t_{kl}^{ij} . Альтернативный вариант, предложенный в главе 1, подразумевает фиксацию геминальных амплитуд условиями Като:

$$t_{ij}^{ij} = \frac{3}{8}, t_{ij}^{ji} = \frac{1}{8}, t_{ii}^{ii} = \frac{1}{2}. \quad (5)$$

Подробный вывод этих условий также приводится в главе 1. При записи функционала энергии для случая неоптимизированных геминальных амплитуд вво-

дится оператор $\hat{\Lambda}'_2$, содержащий множители Лагранжа λ_{ij}^{kl} :

$$E_{\text{CCSD-F12}} = \langle \Phi_0 | (1 + \hat{\Lambda}'_2) e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle, \quad (6)$$

где

$$\hat{\Lambda}'_2 = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \lambda_{ij}^{kl} \left(\sum_{\alpha\beta} \langle \alpha\beta | f_{12} | kl \rangle \hat{E}_{i\alpha} \hat{E}_{j\beta} - \sum_{a,b} \langle ab | f_{12} | kl \rangle \hat{E}_{ia} \hat{E}_{jb} \right), \quad (7)$$

причём амплитуды λ_{ij}^{kl} также зафиксируем условиями Като:

$$\lambda_{ij}^{ij} = \frac{3}{8}, \lambda_{ij}^{ji} = \frac{1}{8}, \lambda_{ii}^{ii} = \frac{1}{2}. \quad (8)$$

Такая фиксация множителей Лагранжа возможна из-за того факта, что в первом порядке теории возмущений справедливо соотношение:

$$\Lambda'_2 = T_2'^{\dagger} \quad (9)$$

При выборе лагранжиана энергии метода CCSD-F12 главным аргументом была минимизация ошибок, возникающих при использовании неоптимизированных амплитуд. Так, в главе 1 показано, что лагранжиан (6) обладает лишь квадратичной ошибкой в энергиях корреляции. Например, если ошибка геминальных амплитуд равна 0,01 атомных единиц (а.е.), то соответствующая ошибка корреляционной энергии будет не больше 0,0001 а.е. Для анализа точности разработанного подхода были рассчитаны вклады электронных энергий в энтальпии 13 реакций; соответствующие результаты приведены в Табл. 1. Статистические

Таблица 1: Энтальпии (в кДж/моль) для набора 13 реакций, рассчитанные методами CCSD-F12 и CCSD(T)-F12 в вариантах с оптимизацией геминальных амплитуд (IJKL) и с условиями Като (SP) в базисе aug-cc-pCVQZ.

Реакция	CCSD		CCSD(T)		Эксп.
	IJKL	SP	IJKL	SP	
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$		-22,73		-22,24	-21,85
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$	-169,66	-170,44	-162,43	-163,16	-165,38
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	-209,97	-210,09	-206,09	-206,19	-203,95
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$		-259,59		-243,55	-245,29
$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$		-256,38		-250,13	-251,95
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$		-279,13		-272,35	-273,80
$\text{HCN} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{NH}_3$	-330,19	-330,92	-320,14	-320,83	-320,35
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	-377,83	-378,92	-370,46	-371,37	-365,63
$\text{HNO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$		-456,28		-445,33	-445,59
$\text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4$	-458,44	-458,87	-447,86	-448,26	-446,71
$\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	-539,00	-539,21	-542,70	-542,93	-544,23
$\text{F}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HF}$	-578,82	-580,41	-565,33	-566,92	-564,93
$2\text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	-829,54	-829,64	-843,64	-843,79	-845,71

Таблица 2: Статистические показатели (в кДж/моль) для ошибок энтальпий реакций

Показатель	Хартри-Фок	MP2		CCSD		CCSD(T)	
		IJKL	SP	IJKL	SP	IJKL	SP
$\Delta_{\text{abs}}^{\text{max}}$	114,34	51,32	51,28	16,17	16,07	4,83	5,74
$\bar{\Delta}$	8,51	-9,91	-10,62	-4,57	-5,94	-0,22	-0,13
Δ_{abs}	29,29	15,37	15,28	9,92	9,18	1,91	1,77
Δ_{std}	41,86	19,23	19,03	10,37	8,81	2,52	2,3

данные для ошибок (относительно результатов, восстановленных из экспериментальных данных [3]) энтальпий рассмотренных реакций приведены в Табл. 2. Незначительные отклонения от восстановленных из эксперимента данных (в пределах 4,2 кДж/моль) свидетельствуют об эффективности предложенного метода CCSD-F12 с фиксированными геминальными амплитудами для расчёта термодимических свойств.

Для случая, когда метод CCSD-F12 основан на волновых функциях неограниченного метода Хартри-Фока, оператор $\hat{T}'_2$ приобретает вид:

$$\begin{aligned}
 \hat{T}'_2(\text{IJKL}) = & \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta ijkl} t'^{k_{\uparrow}l_{\uparrow}}_{i_{\uparrow}j_{\uparrow}} \langle \alpha_{\uparrow}\beta_{\uparrow} | f_{12} | i_{\uparrow}j_{\uparrow} \rangle \{ a_{\alpha_{\uparrow}}^+ a_{\beta_{\uparrow}}^+ a_{j_{\uparrow}} a_{i_{\uparrow}} \} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha'\beta' i'j'k'l'} t'^{k'_{\downarrow}l'_{\downarrow}}_{i'_{\downarrow}j'_{\downarrow}} \langle \alpha'_{\downarrow}\beta'_{\downarrow} | f_{12} | k'_{\downarrow}l'_{\downarrow} \rangle \{ a_{\alpha'_{\downarrow}}^+ a_{\beta'_{\downarrow}}^+ a_{j'_{\downarrow}} a_{i'_{\downarrow}} \} \\
 & + \sum_{\alpha\beta' ij'kl'} t'^{k'_{\downarrow}l'_{\downarrow}}_{i_{\uparrow}j'_{\downarrow}} \langle \alpha_{\uparrow}\beta'_{\downarrow} | f_{12} | k'_{\downarrow}l'_{\downarrow} \rangle \{ a_{\alpha_{\uparrow}}^+ a_{\beta'_{\downarrow}}^+ a_{j'_{\downarrow}} a_{i_{\uparrow}} \} \\
 & + \sum_{\alpha\beta' ij'kl'} t'^{l'_{\downarrow}k_{\downarrow}}_{i_{\uparrow}j'_{\downarrow}} \langle \alpha_{\uparrow}\beta'_{\downarrow} | f_{12} | l'_{\downarrow}k_{\downarrow} \rangle \{ a_{\alpha_{\uparrow}}^+ a_{\beta'_{\downarrow}}^+ a_{j'_{\downarrow}} a_{i_{\uparrow}} \}.
 \end{aligned} \tag{10}$$

В главе 1 показано, что расширение оператора $\hat{T}'_2$ спин-обращёнными членами необходимо для точного соблюдения условий Като.

Во второй главе представлена разработка и программная реализация метода явнокоррелированных связанных кластеров CCSD(F12) [4] (включающего только линейные по геминалям члены) с применением численных квадратур для вычисления трёхэлектронных и четырёхэлектронных интегралов. Основная цель, которая достигается в главе 2 - создание явнокоррелированного метода, позволяющего вычислять электронные вклады в энтальпии реакций с расчётной химической точностью при использовании базисов Даннинга aug-cc-pCVDZ. При реализации метода CCSD(F12) геминальные амплитуды фиксировались условиями Като, полученными в главе 1. Вычисление энергий корреляции производилось с использованием лагранжиана (6). Прямой геминальный вклад в выражение для корреляционной энергии одинаков для методов

CCSD-F12 и CCSD(F12) и в формализме вторичного квантования выражается следующим образом:

$$E_{CCSD(F12)} = \text{d.e.1} + \text{d.e.2} + \text{d.e.3} \quad (11)$$

Диаграммы, вносящие вклад в уравнения на амплитуды однократных возбуждений, приведены на Рис.1, а соответствующие вклады в уравнения на амплитуды двукратных возбуждений - на Рис.2. Вклад в корреляционную энергию, возникающий, от членов, содержащих множители Лагранжа представлен на Рис.3. На приведённых рисунках приняты следующие диаграммные обозначения: линия с двойной стрелкой соответствует функциям α из полного набора виртуальных орбиталей, двойная горизонтальная линия соответствует геминальным амплитудам t_{kl}^{ij} , тройная горизонтальная линия обозначает матричные элементы $\langle pq|f_{12}|\alpha\beta\rangle$, а прерывистая горизонтальная линия соответствует гамильтониану в нормальной форме $\hat{H}_N$.

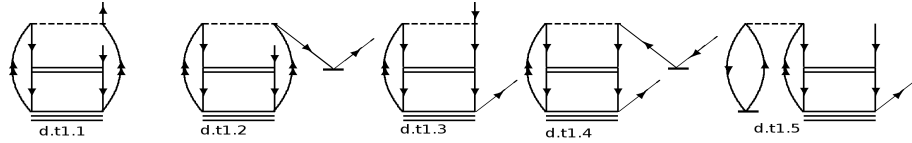


Рис. 1: Геминальные вклады в уравнения на амплитуды однократных возбуждений.

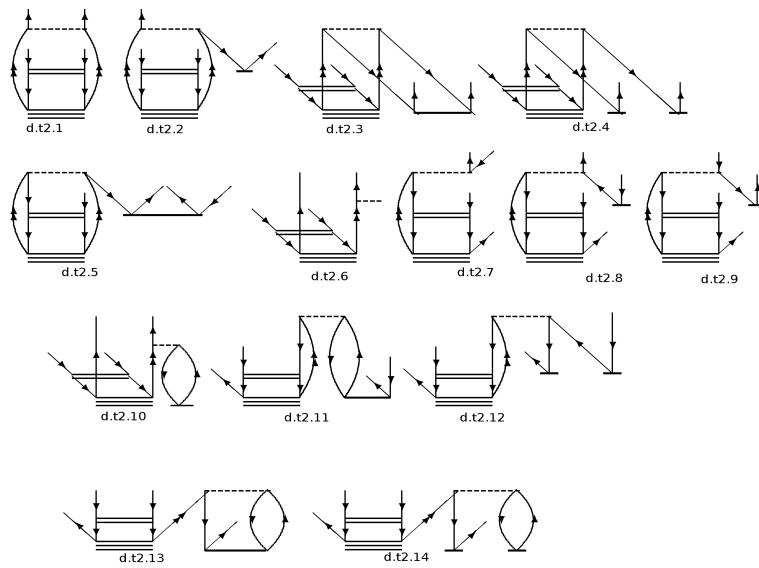


Рис. 2: Геминальные вклады в уравнения на амплитуды двукратных возбуждений.

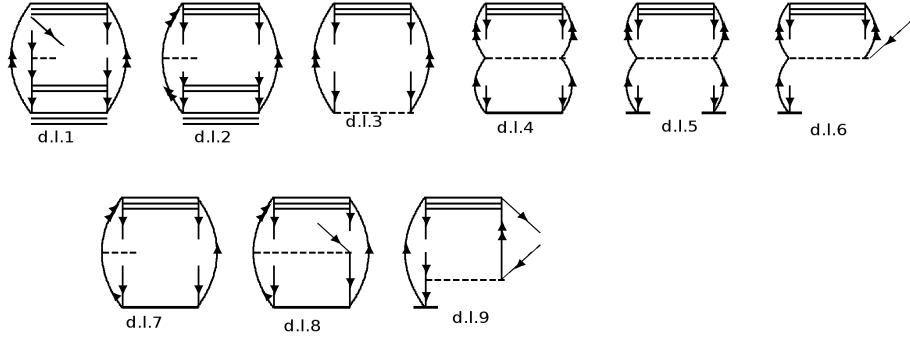


Рис. 3: Геминальные вклады в энергию от $\hat{\Lambda}'_2$.

При интерпретации приведенных диаграмм требуется вычисление следующих дополнительных интегралов:

1. Двухэлектронные интегралы:

$$\langle \phi_i \phi_j | f_{12} | \phi_p \phi_q \rangle, \quad \langle \phi_i \phi_j | f_{12}^2 | \phi_p \phi_q \rangle, \quad \langle \phi_i \phi_j | \frac{f_{12}}{r_{12}} | \phi_p \phi_q \rangle, \quad \langle \phi_i \phi_j | [\hat{T}_{12}, f_{12}] | \phi_p \phi_q \rangle, \quad (12)$$

где $f_{12}(r_1, r_2) = -\frac{1}{\gamma} \exp(-\gamma r_{12})$, а $\hat{T}_{12}$ - сумма операторов кинетической энергии.

2. Трёхэлектронные интегралы:

$$\begin{aligned} & \langle \phi_i \phi_j \phi_m | [\hat{T}_{12}, f_{12}] f_{23} | \phi_m \phi_l \phi_k \rangle, & \langle \phi_i \phi_j \phi_m | f_{12} f_{23} | \phi_m \phi_l \phi_k \rangle \\ & \langle \phi_i \phi_j \phi_m | \frac{f_{12}}{r_{23}} | \phi_m \phi_l \phi_k \rangle, & \langle \phi_i \phi_j \phi_m | \frac{f_{12}^2}{r_{23}} | \phi_m \phi_l \phi_k \rangle \end{aligned} \quad (13)$$

3. Четырёхэлектронные интегралы:

$$\langle \phi_i \phi_j \phi_m \phi_n | \frac{f_{14} f_{43}}{r_{24}} | \phi_m \phi_n \phi_k \phi_l \rangle, \quad \langle \phi_i \phi_j \phi_m \phi_n | \frac{f_{14} f_{43}}{r_{34}} | \phi_m \phi_n \phi_k \phi_l \rangle \quad (14)$$

Все приведённые двухэлектронные интегралы вычисляются методом гауссовых квадратур (квадратур Рыса) [5]. Расчёт трехэлектронных интегралов выполняется с помощью численных квадратур [6]:

$$\langle \phi_i \phi_j \phi_m | \frac{f_{12}}{r_{13}} | \phi_p \phi_m \phi_q \rangle = \sum_g \langle \phi_j | f_{g2} | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \frac{1}{r_{g3}} | \phi_q \rangle \phi_i(r_g) \phi_p(r_g) W(r_g) \quad (15)$$

Таблица 3: Вклады в энтальпии от энергий корреляции (в кДж/моль) для набора 13 реакций, рассчитанные методом $CCSD(F12)(T)$ с разложением единицы (PE) и численными квадратурами (Квадр).

Реакция	aug-cc-pCVDZ		aug-cc-pCVTZ		Предел
	PE	Квадр.	PE	Квадр.	
$CO + H_2 \rightarrow CH_2O$	-11,95	-22,73	-23,51	-25,50	-25,7
$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	12,30	-16,66	-16,11	-18,00	-18,4
$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$	22,03	3,82	8,68	7,43	8,5
$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	5,49	-0,95	-0,96	-3,81	-2,7
$CH_2O + 2H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	0,22	-2,87	-3,62	-4,69	-4,1
$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-12,36	-26,24	-27,13	-30,19	-29,9
$HCN + 3H_2 \rightarrow CH_4 + NH_3$	25,02	6,99	8,67	6,82	7,8
$H_2O_2 + H_2 \rightarrow 2H_2O$	26,20	21,48	22,95	22,05	24,1
$HNO + 2H_2 \rightarrow H_2O + NH_3$	22,57	14,12	14,94	13,53	14,0
$C_2H_2 + 3H_2 \rightarrow 2CH_4$	43,23	13,50	18,55	17,24	19,2
$CH_2 + H_2 \rightarrow CH_4$	-46,03	-50,37	-50,40	-51,06	-51,2
$F_2 + H_2 \rightarrow 2HF$	52,12	44,08	48,95	47,24	48,7
$2CH_2 \rightarrow C_2H_4$	-113,27	-110,43	-110,66	-111,91	-113,1

$$\begin{aligned}
& \sum_m \langle \phi_i \phi_j \phi_m | [\hat{T}_{12}, f_{12}] f_{23} | \phi_m \phi_j \phi_i \rangle = \\
& = - \sum_m \sum_g \langle \phi_m | f_{1g} | \phi_i \rangle \langle \phi_i | (\nabla f_{1g}) | (\nabla \phi_m) \rangle \phi_j(r_g) \phi_j(r_g) W(r_g) + \\
& + \sum_m \sum_g \langle \phi_m | f_{1g} | \phi_i \rangle \langle \phi_i | (\nabla f_{1g}) | \phi_m \rangle (\nabla \phi_j(r_g)) \phi_j(r_g) W(r_g) \quad (16)
\end{aligned}$$

где r_g - координата точки сетки g , $W(r_g)$ - вес точки g . Все трёхцентровые объекты вычисляются аналитически с помощью квадратур Рыса. Построение молекулярных сеток для численного интегрирования делается в два этапа. На первом этапе строятся радиальные и угловые сетки на всех атомах. На втором этапе осуществляется построение объединённой молекулярной сетки с отсеком определённых точек по методу размытой ячейки Беке [7].

При вычислении электронных вкладов в энтальпии реакций в базисе aug-cc-pCVDZ наибольшие ошибки возникают из расчёта Хартри-Фока. Ввиду этого обстоятельства удобнее анализировать корреляционные вклады в энтальпии; соответствующие величины приведены в Таб. 3. Экстраполяция в предельном базисном наборе производилась по двухточечной формуле Хельгакера [8]:

$$E_\infty = \frac{E_X X^3 - E_{X-1}(X-1)^3}{X^3 - (X-1)^3}, \quad (17)$$

где X - главное квантовое число базиса aug-cc-pCVXZ. Для получения предельных значений корреляционных энергий использовалась (56) экстраполяция. Статистические данные Таб. 4 подтверждают возможность вычисления

Таблица 4: Статистические показатели (в кДж/моль) для ошибок энтальпий реакций

Показатель	aug-cc-pCVDZ		aug-cc-pcVTZ	
	РЕ	Квадр.	РЕ	Квадр.
$\Delta_{\text{abs}}^{\text{max}}$	-11,44	0,27	-1,01	0,62
$\bar{\Delta}$	24,03	4,68	2,77	2,05
$\bar{\Delta}_{\text{abs}}$	11,47	2,57	1,29	0,92
Δ_{std}	9,12	3,16	1,22	0,95

вкладов от энергий корреляции в энтальпии с расчётной химической точностью в базисах Даннинга aug-cc-pCVDZ.

В третьей главе представлена разработка и программная реализация метода псевдоспектральных численных квадратур для вычисления многоэлектронных интегралов. Основная цель, которая достигается в главе 3, - разработка такой процедуры квадратурного расчёта многоэлектронных интегралов, для которой потребуются численные сетки с меньшим числом точек, но при этом не будет происходить уменьшение точности вычисления целевых интегралов. В рамках псевдоспектрального подхода вычисление интегралов на разреженных сетках с точками g' осуществляется следующим образом:

$$\langle \phi_i \phi_j \phi_m | \frac{f_{12}}{r_{13}} | \phi_p \phi_m \phi_q \rangle \approx \sum_{g'} \langle \phi_j | f_{g'2} | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \frac{1}{r_{g'3}} | \phi_q \rangle \phi_i(\vec{r}_{g'}) Q_p(\vec{r}_{g'}), \quad (18)$$

а матрица $Q_q(\vec{r}_{g'})$ определяется взвешенным методом наименьших квадратов:

$$\mathbf{Q} = [\mathbf{R}^\dagger \mathbf{w} \mathbf{R}]^{-1} \mathbf{R}^\dagger \mathbf{w}, \quad (19)$$

где $\mathbf{w}$ - диагональная матрица весов на разреженной решётке g' а $\mathbf{R}$ - координатная матрица, которая имеет вид:

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_M(\vec{r}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(\vec{r}_N) & \dots & \varphi_M(\vec{r}_N) \end{pmatrix}, \quad (20)$$

где M - число молекулярных орбиталей, а N - число точек на сетке. На практике использование матрицы $\mathbf{R}$ для определения $Q_q(\vec{r}_{g'})$ затруднительно из-за возникающего эффекта алиасинга, вызывающего снижение точности расчёта целевых интегралов. Для устранения эффекта алиасинга координатная матрица $\mathbf{R}$ дополняется набором функций $\tilde{\xi}_j(\vec{r})$, которые ортогональны набору моле-

кулярных орбиталей

$$\bar{\mathbf{R}} = \begin{pmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_M(\vec{r}_1) & \tilde{\xi}_1(\vec{r}_1) & \dots & \tilde{\xi}_K(\vec{r}_1) \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(\vec{r}_N) & \dots & \varphi_M(\vec{r}_N) & \tilde{\xi}_1(\vec{r}_N) & \dots & \tilde{\xi}_K(\vec{r}_N) \end{pmatrix}. \quad (21)$$

В главе 3 показано, что функции $\tilde{\xi}_j(\vec{r})$ можно брать из дополняющих вспомогательных базисных наборов (CABS), широко применяющихся для вычисления многоэлектронных интегралов методом разложения единицы.

Результаты тестовых расчётов методами MP2-F12 в обычном и псевдоспектральном (ps-MP2-F12) вариантах в базисах aug-cc-pCVXZ для X=D, T и Q приведены в Табл. 5, 6 и 7. При использовании разреженных сеток время

Таблица 5: Энергии корреляции (в а.е.), рассчитанные методом MP2-F12 в базисе aug-cc-pCVDZ.

Система	MP2-F12		ps-MP2-F12		
	9700 т.	1140 т.	1140 т. без деалиасинга	1140 т. CABS-двойной- ζ	1140 т. CABS-тройной- ζ
CH ₂	-0,1990	-0,1982	-0,1991	-0,1990	-0,1990
H ₂ O	-0,3445	-0,3437	-0,3399	-0,3432	-0,3446
HF	-0,3639	-0,3662	-0,3603	-0,3639	-0,3643
N ₂	-0,5118	-0,5129	-0,5181	-0,5131	-0,5123
CO ₂	-0,8229	-0,8264	-0,8042	-0,8178	-0,8233

Таблица 6: Энергии корреляции (в а.е.), рассчитанные методом MP2-F12 в базисе aug-cc-pCVTZ.

Система	MP2-F12		ps-MP2-F12	
	9700 т.	1140 т.	1140 т. без деалиасинга	1140 т. CABS-тройной- ζ
CH ₂	-0,2077	-0,2070	-0,2078	-0,2078
H ₂ O	-0,3588	-0,3578	-0,3598	-0,3589
HF	-0,3807	-0,3812	-0,3821	-0,3808
N ₂	-0,5317	-0,5306	-0,5291	-0,5316
CO ₂	-0,8552	-0,8578	-0,8623	-0,8558

вычисления многоэлектронных интегралов уменьшается в 9 раз при расчёте энергии методом MP2-F12 и в 6 раз при расчёте методом CCSD(F12). Применение разработанной псевдоспектральной техники позволяет использовать разреженные сетки без существенных потерь точности, что делает данный подход перспективным для расчётов систем больших размеров

В четвёртой главе производится анализ точности метода CCSD(F12)(T) при расчёте энергии взаимодействия фрагментов в слабосвязанных системах. В качестве тестовых объектов были взяты димер воды, а также димеры гелия,

Таблица 7: Энергии корреляции (в а.е.), рассчитанные методом MP2-F12 в базисе aug-cc-pCVQZ.

Система	MP2-F12		ps-MP2-F12	
	9700 т.	1140 т.	1140 т. без деалиасинга	1140 т. CABS- четверной- ζ
CH ₂	-0,2094	-0,2086	-0,2094	-0,2094
H ₂ O	-0,3614	-0,3603	-0,3614	-0,3614
HF	-0,3838	-0,3849	-0,3825	-0,3836
N ₂	-0,5356	-0,5353	-0,5353	
CO ₂	-0,8618	-0,8637	-0,8616	

неона и аргона. Энергии диссоциации димера воды, полученные различными методами с коррекцией и без коррекции ошибки суперпозиции базиса (BSSE), приведены в Табл. 8.

Таблица 8: Энергия диссоциации димера воды (в ккал/моль), рассчитанная с помощью различных методов. Эталонное значение - 5 ккал/моль [9]

Метод	aug-cc-pCVDZ	aug-cc-pCVTZ
CCSD(T), без коррекции BSSE	5,07	5,10
CCSD(T), с коррекцией BSSE	4,29	4,69
CCSD(T)(F12), без коррекции BSSE	5,01	5,04
CCSD(T)(F12), с коррекцией BSSE	4,76	4,78

Коррекция BSSE производилась по формуле:

$$\Delta_{BSSE}^{CP}(R_{A...B}) = (E_A^A - E_A^{AB}(R_{A...B})) + (E_B^B - E_B^{AB}(R_{A...B})). \quad (22)$$

В уравнении, указанном выше $\Delta_{BSSE}^{CP}(R_{A...B})$ - это компенсационная поправка для некоторого межмолекулярного расстояния $R_{A...B}$; E_A^A , E_B^B - энергии фрагментов A и B, рассчитанные в их собственных базисах, $E_A^{AB}(R_{A...B})$ и $E_B^{AB}(R_{A...B})$ - соответствующие энергии, рассчитанные в базисе всей системы. Явнокоррелированный метод CCSD(F12) показывает более высокую точность по сравнению с традиционным подходом CCSD(T). Такая же ситуация наблюдается при расчёте равновесного расстояния между ядрами кислорода; соответствующие результаты приведены в Табл. 9.

Таблица 9: Равновесное расстояние в димере воды (Å), рассчитанное с помощью различных методов и базисов. Экспериментальное значение - 2,946 Å. [10]

Метод	aug-cc-pCVDZ	aug-cc-pCVTZ
CCSD(T), без коррекции BSSE	2,92	2,91
CCSD(T), с коррекцией BSSE	2,98	2,93
CCSD(T)(F12), без коррекции BSSE	2,91	2,91
CCSD(T)(F12), с коррекцией BSSE	2,93	2,92

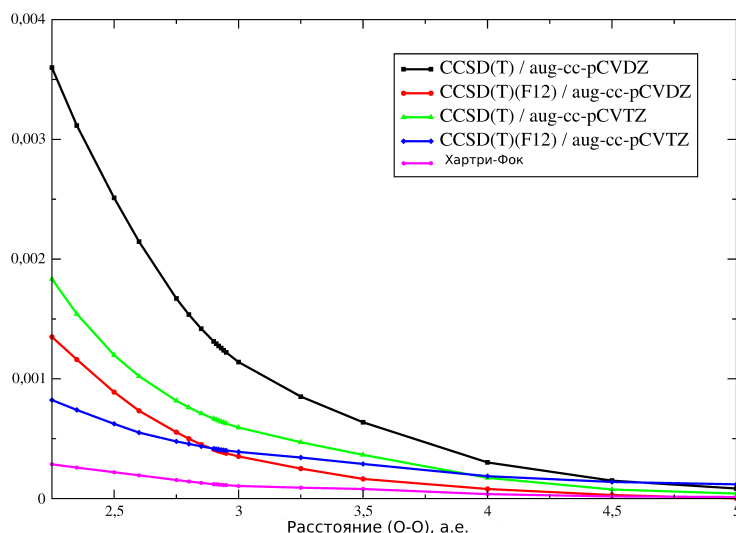


Рис. 4: Компенсационная поправка для потенциальной энергии димера воды (в а.е) для различных методов и базисов.

Величины компенсационной поправки Бойса-Бернарди для потенциальной энергии димера воды приведены на Рис. 4. Применение явнокоррелированного подхода вызывает уменьшение как величины, так и скорости убывания ошибки суперпозиции. Такое поведение обусловлено меньшей чувствительностью явнокоррелированных методов к неполноте молекулярных базисов, которая и приводит к появлению этой ошибки. Уменьшение абсолютного значения самой ошибки всегда доминирует над уменьшением скорости её падения, и, таким образом, в общем мы всегда получаем улучшенные результаты при применении явнокоррелированного подхода.

Вычисление энергий взаимодействия атомов в димерах инертных газов производилось в различных базисах Даннинга и для каждого случая производилась оптимизация экспоненциального параметра слэйтеровских геминалей γ . Найденные оптимальные значения приведены в Табл. 10. В Табл. 11 и 12 приве-

Таблица 10: Оптимальные значения геминального параметра для различных атомов и базисных наборов

He		Ne		Ar	
базис	γ_{opt}	базис	γ_{opt}	базис	γ_{opt}
d/t-aug-cc-pVQZ	1,9	d-aug-cc-pwCV5Z	2,60	d-aug-cc-pVQ(Z+d)	2,10
d/t-aug-cc-pV5Z	2,7	t-aug-cc-pwCVQZ	2,33	d-aug-cc-pV5(Z+d)	2,35
d/t-aug-cc-pV6Z	3,3	t-aug-cc-pwCV5Z	2,66	d-aug-cc-pV6(Z+d)	2,70
d-aug-cc-pV6Z+i	3,3	t-aug-cc-pwCV5Z+2i	2,84		

дены энергии взаимодействия атомов в димерах инертных газов. Полученные результаты хорошо соотносятся с эталонными значениями, что свидетельствует о высокой точности разработанного метода CCSD(F12)(T).

Таблица 11: Энергия взаимодействия в димерах гелия и неона (в градусах Кельвина), рассчитанные в разных базисах.

He (R=2,9 Å)	X=Q	X=5	X=6	X=6 (+i)
d-aug-cc-pVXZ	-9,6257	-10,4882	-10,6621	-10,6846
t-aug-cc-pVXZ	-9,6775	-10,5017	-10,6643	
Эталонное значение: -10,6844 ± 0,001 K				11
Ne (R=3,1 Å)	X=Q	X=5	X=5 (+2i)	
d-aug-cc-pwCVXZ	-40,456	-40,633		
t-aug-cc-pwCVXZ	-39,703	-41,174	-41,359	
Эталонное значение: -41,307 ± 0,013 K				12

Таблица 12: Энергии взаимодействия в димере аргона (в cm^{-1}) при $R=3,75$ Å рассчитанные в различных базисах. **Эталонное значение:** -97,445 ± 0,063 cm^{-1} . [13]

базис	X=Q	X=5	X=6
CCSD(F12)(T)			
d-aug-cc-pVX(Z+d)	-90,34	-94,40	-96,57

В пятой главе представлена разработка и программная реализация метода теории возмущений UMP2-F12, основанного на волновых функциях неограниченного метода Хартри-Фока. Основная цель, которая достигается в главе 5 - разработка явнокоррелированного метода теории возмущений UMP2-F12, волновые функции которого удовлетворяют условиям Като. Выполнение этих условий позволяет увеличить точность расчёта корреляционной энергии систем с открытыми оболочками. Функционал Хиллерааса для случая открытых оболочек приобретает вид:

$$H[\{u_{i\uparrow j\uparrow}, u_{\bar{i}\downarrow \bar{j}\downarrow}, u_{i\uparrow \bar{j}\downarrow}\}] = \sum_{i<j} e_{ij} + \sum_{\bar{i}<\bar{j}} e_{\bar{i}\bar{j}} + \sum_i \sum_{\bar{j}} e_{i\bar{j}}, \quad (23)$$

с соответствующими парными энергиями

$$e_{ij} = \langle u_{i\uparrow j\uparrow} | (\hat{F}_{12} - \varepsilon_i - \varepsilon_j) | u_{i\uparrow j\uparrow} \rangle + 2 \langle u_{i\uparrow j\uparrow} | r_{12}^{-1} | i\uparrow j\uparrow \rangle \quad (24)$$

и аналогичными выражениями для $e_{\bar{i}\bar{j}}$ и $e_{i\bar{j}}$, где $\hat{F}_{12} = \hat{F}_1 + \hat{F}_2$ сумма фокианов, а двойная вертикальная линия подразумевает антисимметризацию. Парные функции имеют вид:

$$u_{i\uparrow j\uparrow}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{k,l} \hat{Q}_{12} t_{ij}^{kl} f_{12} k_{\uparrow}(\vec{r}_1) l_{\uparrow}(\vec{r}_2) + \sum_{a,b} C_{ij}^{ab} a_{\uparrow}(\vec{r}_1) b_{\uparrow}(\vec{r}_2), \quad (25)$$

$$u_{i\downarrow\bar{j}\downarrow}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{\bar{k}, \bar{l}} \hat{Q}_{12} t_{i\bar{j}}^{\bar{k}\bar{l}} f_{12} \bar{k}_{\downarrow}(\vec{r}_1) \bar{l}_{\downarrow}(\vec{r}_2) + \sum_{\bar{a}, \bar{b}} C_{i\bar{j}}^{\bar{a}\bar{b}} \bar{a}_{\downarrow}(\vec{r}_1) \bar{b}_{\downarrow}(\vec{r}_2), \quad (26)$$

$$u_{i\uparrow\bar{j}\downarrow}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_k \sum_{\bar{l}} \left[\hat{Q}_{12} t_{i\bar{j}}^{k\bar{l}} f_{12} k_{\uparrow}(\vec{r}_1) \bar{l}_{\downarrow}(\vec{r}_2) + \hat{Q}_{12} t_{i\bar{j}}^{\bar{l}k} f_{12} \bar{l}_{\uparrow}(\vec{r}_1) k_{\downarrow}(\vec{r}_2) \right] + \sum_{a, \bar{b}} C_{i\bar{j}}^{a\bar{b}} a_{\uparrow}(\vec{r}_1) \bar{b}_{\downarrow}(\vec{r}_2), \quad (27)$$

где штрихи над индексами орбиталей обозначают пространственные части β - спин-орбиталей, а орбитальные индексы без штрихов соответствуют пространственным частям α - спин-орбиталей. Проекционный оператор $\hat{Q}_{12}$ обеспечивает ортогональность геминалей всем парам занятых спин-орбиталей. Второй член в правой части (27) содержит спин-обращённые члены, введение которых в структуру парных функций $u_{i\uparrow\bar{j}\downarrow}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ необходимо для соблюдения условий Като. Геминальные амплитуды фиксируются условиями Като:

$$t_{ij}^{ij} = t_{i\bar{j}}^{\bar{i}\bar{j}} = t_{i\bar{j}}^{\bar{i}\bar{j}} = \frac{3}{8}, t_{ij}^{ji} = t_{i\bar{j}}^{\bar{j}\bar{i}} = t_{i\bar{j}}^{\bar{j}\bar{i}} = \frac{1}{8}, t_{ii}^{ii} = t_{i\bar{i}}^{\bar{i}\bar{i}} = \frac{1}{2} \quad (28)$$

Для исследования скорости сходимости энергий корреляции к пределу полного базиса были рассчитаны энергии UMP2-F12 для атома азота. Для всех вариантов UMP2-F12 (с фиксацией геминальных амплитуд (SP подход), с их оптимизацией (IJIJ+, IJIJ подходы)) проводились вычисления в базисе 20s14p11d9f7g5h3i. Предельные значения корреляционных энергий вычислялись (56) - экстраполяцией результатов энергий корреляции IJIJ⁺ подхода полагая при этом, что ошибка в энергиях корреляции пропорциональна $(L_{max} + 1)^{-7}$. Полученное значение корреляционной энергии UMP2-F12 для атома азота равно -0,1679020 а.е. Для каждого рассмотренного варианта задания геминальных амплитуд скорость сходимости оценивается соотношением $(L_{max} + 1)^{-m}$ и для определения m строится зависимость соответствующих ошибок от $(L_{max} + 1)$ с использованием логарифмических координат, как показано на Рис. 5. Найденные значения m равны 3,1, 6,86, 6,11, и 7,48 для UMP2, MP2-F12(SP), MP2-F12(IJIJ) и MP2-F12(IJIJ⁺) соответственно. Значительное улучшение скоростей сходимости связано с включением спин-обращённых геминалей в структуру волновых функций, что особенно важно для SP подхода и точного соответствия условиям Като. В случае IJIJ и IJIJ⁺ подходов спин-обращённые геминали не имеют такого критического значения из-за вариационной природы подхода, но тем не менее скорости сходимости всё равно улучшаются.

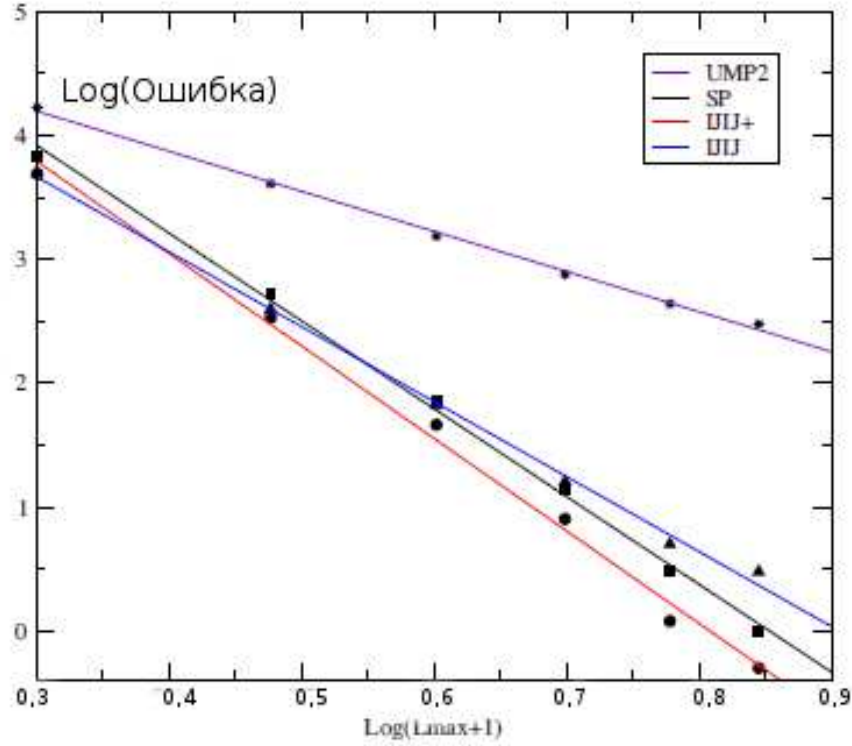


Рис. 5: Ошибка в энергии второго порядка $2s\downarrow 2p\uparrow$ пары как функция максимального углового момента L_{max} поднаборов базиса $20s14p11d9f7g5h3i$

В шестой и седьмой главах представлена разработка и программная реализация явнокоррелированного варианта уравнений движения EOM-CCSD(F12) для расчётов потенциалов ионизации, сродства к электрону и энергий возбуждения. В рамках подхода уравнений движения целевые волновые функции записываются в виде:

$$\Psi_k = \hat{R}_k \Psi_0, \quad (29)$$

где Ψ_0 - волновая функция основного состояния, полученная методом CCSD(F12). Для случая удаления одного электрона (метод IP-EOM-CCSD(F12)) оператор $\hat{R}_k$ имеет вид:

$$\hat{R}_k = \sum_i r_i(k) a_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j,a} r_{ij}^a(k) a_a^\dagger a_j a_i \quad (30)$$

В случае присоединения дополнительного электрона оператор $\hat{R}_k$ записывается следующим образом

$$\hat{R}_k = \hat{R}_{k1} + \hat{R}_{k2} + \hat{R}'_{k2}, \quad (31)$$

$$\hat{R}_{k1} = \sum_a (r_k)^a a_a^\dagger, \quad (32)$$

$$\hat{R}_{k2} = \frac{1}{2} \sum_{a,b,i} (r_k)_i^{ba} \{a_b^\dagger a_a^\dagger \hat{a}_i\}, \quad (33)$$

$$\hat{R}'_{k2} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k} \sum_{d,c} s_{jd}^{ic} (r'_k)^c \cdot \left(\sum_{a',b'} \bar{F}_{a'b'}^{dj} \{a_{b'}^\dagger a_{a'}^\dagger a_i\} - \sum_{a,b} \bar{F}_{ab}^{dj} \{a_b^\dagger a_a^\dagger a_i\} \right) \quad (34)$$

где $\bar{F}_{pq}^{rs} = \langle pq | f_{12} | rs \rangle - \langle pq | f_{12} | sr \rangle$ - антисимметризованный матричный элемент, содержащий слэйтеровские геминали. Волновые функции возбуждённых состояний получаются при действии оператора $\hat{R}_k$ следующего вида:

$$\hat{R}_k = r_0 + \hat{R}_{k1} + \hat{R}_{k2} + \hat{R}'_{k2} \quad (35)$$

где

$$\hat{R}_{k1} = \sum_{i,a} (r_k)_i^a a_a^\dagger a_i, \quad (36)$$

$$\hat{R}_{k2} = \frac{1}{4} \sum_{i,j,a,b} (r_k)_{ij}^{ab} \{a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i\} \quad (37)$$

$$\hat{R}'_{k2} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k} \sum_{c,d} s_{kc}^{id} (r_k)_j^d \left(\sum_{a',b'} \bar{F}_{kc}^{a'b'} \{a_{a'}^\dagger a_{b'}^\dagger a_j a_i\} - \sum_{a,b} \bar{F}_{kc}^{ab} \{a_a^\dagger a_b^\dagger a_j a_i\} \right) \quad (38)$$

Геминальные амплитуды операторов возбуждения и присоединения электрона также фиксируются условиями Като:

$$s_{ia}^{ia} = \frac{3}{8}, s_{ia}^{ai} = \frac{1}{8}. \quad (39)$$

Величины потенциалов ионизации, полученные методами IP-EOM-CCSD и IP-EOM-CCSD(F12), приведены в Табл. 13. Для получения предельных значений используется (45)-экстраполяция и этот способ будет использоваться во всех последующих главах. Приведённые данные показывают хорошее совпадение результатов метода IP-EOM-CCSD(F12) и предельных значений потенциалов ионизации уже при использовании двухэкспонентного базиса. Заметим, что результаты обычного метода приближаются к предельным значениям снизу, тогда как явнокорелированные результаты достигают предела с верху. Зависимость от главного квантового числа для полного потенциала ионизации, значения по Купмансу а также соответствующий корреляционный вклад для 2р ионизированного состояния атома Ne приведены на Рис. 6. Корреляционный вклад оценивался из решения уравнений IP-EOM-CCSD без включения второго члена уравнения (30), который отвечает за орбитальную релаксацию, вклад от которой отрицательный. Корреляционные вклады достигают предела полного

Таблица 13: *Потенциалы ионизации (э.В.), рассчитанные в различных базисных наборах*

Система	aug- cc-PCVDZ		aug- cc-PCVTZ		aug- cc-PCVQZ		Предел	Эксп.
	CCSD	CCSD (F12)	CCSD	CCSD (F12)	CCSD	CCSD (F12)		
Ne								
2p	21,18	21,80	21,38	21,60	21,48	21,58	21,57	21,56
2s	48,38	48,93	48,42	48,65	48,48	48,59	48,55	48,42
HF								
1 π	15,87	16,36	16,08	16,26	16,17	16,25	16,23	16,05
3 σ	19,91	20,31	20,01	20,16	20,08	20,14	20,12	20,00
2 σ	39,35	39,81	39,46	39,65	39,53	39,62	39,58	
N ₂								
3 σ_g	15,45	15,84	15,70	15,84	15,76	15,83	15,80	15,60
1 π_u	17,12	17,46	17,28	17,41	17,35	17,40	17,38	16,98
2 σ_u	18,75	19,07	18,95	19,07	19,01	19,06	19,02	18,78
CO								
5 σ	14,01	14,29	14,22	14,33	14,28	14,33	14,30	14,01
1 π	16,93	17,30	17,11	17,26	17,19	17,25	17,23	16,91
4 σ	19,70	20,09	19,84	20,00	19,92	19,98	19,95	19,72
F ₂								
1 π_g	15,42	16,01	15,66	15,88	15,77	15,86	15,82	15,83
1 π_u	18,79	19,35	19,02	19,22	19,12	19,21	19,16	18,8
3 σ_g	21,18	21,61	21,22	21,38	21,28	21,36	21,32	21,1

базиса снизу, а поведение полных потенциалов ионизации зависит от баланса корреляционных и релаксационных эффектов, которые вносят вклад с разным знаком. В обычном методе IP-EOM-CCSD и релаксация, и корреляция учтены на недостаточном уровне, тогда как в явнооррелированном подходе вклады от корреляции учтены гораздо лучше чем соответствующие релаксационные вклады. Этот факт и объясняет различное стремление результатов к пределу полного базиса в обычном и явнокоррелированном подходах. Аналогичным образом объясняется поведение получаемых величин в другим методах уравнений движения.

Рассчитанные значения сродства к электрону приведены в Табл. 14. Результаты метода EA-EOM-CCSD(F12) близки к предельным значениям уже при использовании базисов Даннинга aug-cc-pCVDZ. При анализе результатов применения метода EE-EOM-CCSD(F12) к различным возбуждённым состояниям было выявлено разное поведение энергий валентных и ридберговых состояний в зависимости от используемых базисных наборов. Так, результаты для набора валентных состояний, приведённые в Табл. 15, показывают слабую зависимость энергий возбуждения от выбора базисных наборов, а применение явнокоррелированного подхода даёт лишь незначительное повышение точности.

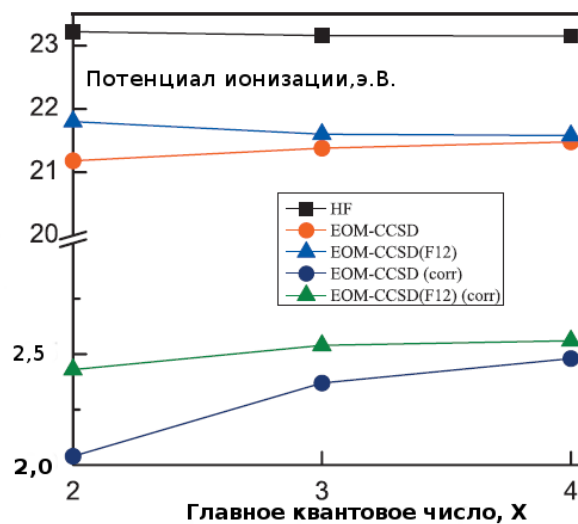


Рис. 6: Вклады в потенциал ионизации $2p$ состояния атома Ne.

Таблица 14: Сродство к электрону (в э.В), рассчитанное в различных базисных наборах.

Система	aug- сс-pCVDZ	aug- сс-pCVTZ	aug- сс-pCVQZ	Предел	Эксп.
BH					
EA-EOM-CCSD	0,03	0,04	0,06	0,07	0,3
EA-EOM-CCSD(F12)	0,01	0,06	0,07		
C ₂					
EA-EOM-CCSD	3,16	3,35	3,39	3,44	3,30
EA-EOM-CCSD(F12)	3,35	3,43	3,43		
F ₂					
EA-EOM-CCSD	3,79	3,97	4,06	4,13	3,12
EA-EOM-CCSD(F12)	4,19	4,13	4,13		
O ₃					
EA-EOM-CCSD	1,58	1,78	1,85	1,97	2,10
EA-EOM-CCSD(F12)	1,89	1,91	1,95		

Таблица 15: Энергии возбуждения в валентные состояния (э.В.), рассчитанные в различных базисных наборах.

Система	aug- cc-pCVDZ	aug- cc-pCVTZ	aug-cc cc-pCVQZ	Предел	Эксп.
ВН ($^1\Sigma^+$)					
$^1\Pi$					
EE-EOM-CCSD	2,96	2,92	2,90	2,89	2,86
EE-EOM-CCSD(F12)	2,96	2,91	2,90		
CH ₂ (1A_1)					
1B_1					
EE-EOM-CCSD	1,73	1,68	1,67	1,67	
EE-EOM-CCSD(F12)	1,73	1,68	1,67		
1A_1					
EE-EOM-CCSD	5,72	5,69	5,68	5,68	
EE-EOM-CCSD(F12)	5,74	5,70	5,68		
1A_2					
EE-EOM-CCSD	6,63	6,77	6,80	6,84	
EE-EOM-CCSD(F12)	6,79	6,82	6,83		
N ₂ ($^1\Sigma_g^+$)					
$^1\Sigma_u^+$					
EE-EOM-CCSD	10,25	10,04	10,03	10,03	
EE-EOM-CCSD(F12)	10,24	10,04	10,03		
$^1\Delta_u$					
EE-EOM-CCSD	10,66	10,49	10,47	10,47	
EE-EOM-CCSD(F12)	10,62	10,48	10,47		

Результаты для ридберговских состояний, приведённые в Табл. 16, показывают существенное повышение точности оценки энергий возбуждения при применении явнокоррелированного подхода. При возбуждении электрона на ридбергов уровень электрон уходит далеко от своего начального положения, в результате чего существенно повышается дифференциальная корреляционная энергия такого процесса. Как следствие, усиливается и зависимость энергии возбуждения от качества используемых базисных наборов, что и объясняет улучшение результатов при использовании метода EE-EOM-CCSD(F12). Расхождение

Таблица 16: Энергии возбуждения в ридберговских состояниях (э.В.), рассчитанные в различных базисных наборах.

Система	aug- cc-pCVDZ	aug- cc-pCVTZ	aug-cc cc-pCVQZ	Предел	Эксп.
HF ($^1\Sigma^+$)					
$^1\Pi$					
EE-EOM-CCSD	10,32	10,44	10,51	10,56	10,51
EE-EOM-CCSD(F12)	10,68	10,58	10,57		
H ₂ O (1A_1)					
1B_1					
EE-EOM-CCSD	7,47	7,62	7,68	7,72	7,61
EE-EOM-CCSD(F12)	7,75	7,73	7,73		
1A_2					
EE-EOM-CCSD	9,23	9,39	9,44	9,48	9,46
EE-EOM-CCSD(F12)	9,53	9,50	9,49		
1A_1					
EE-EOM-CCSD	9,89	9,98	10,03	10,04	10,06
EE-EOM-CCSD(F12)	10,15	10,09	10,07		

предельных значений потенциалов ионизации (сродства к электрону) и соответствующих экспериментальных результатов показывает необходимость построения модели, включающей операторы возбуждения более высокой кратности для получения более точных значений искомых величин. Большие отклонения величин потенциалов ионизации, рассчитанных методом IP-EOM-CCSD(F12) в базисе aug-cc-pCVDZ, от предельных значений связаны с ошибками, возникающими на уровне Хартри-Фока. В нулевом порядке теории возмущений потенциалы ионизации аппроксимируются соответствующими значениями орбитальных энергий, ошибка в которых и приводит к понижению точности.

В восьмой главе представлена разработка и программная реализация явнокоррелированного метода уравнений движения с преобразованием подобия EE-STEOM-CCSD(F12) для расчёта энергии возбуждения. Основная идея метода заключается во введении второго преобразования эффективного гамильтониана $\bar{H} = e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}}$:

$$\bar{G} = \{e^{\hat{S}}\}^{-1} \bar{H} \{e^{\hat{S}}\} \quad (40)$$

Оператор $\hat{S}$ определяется таким образом, что для заданного набора активных орбиталей (занятых и виртуальных (индексы со штрихом подразумевают исключение поднабора активных орбиталей из соответствующих индексов) были справедливы равенства:

$$g_n^{i'} = g_{a'}^e = 0, g_{aj}^{eb} = g_{nj}^{ib} = 0, \quad (41)$$

Для формулировки явнокоррелированного метода EE-STEOM-CCSD(F12) оператор $\hat{S}$ будем брать в виде

$$\hat{S} = \hat{S}^- + \hat{S}^+ + \hat{S}', \quad (42)$$

где

$$\hat{S}^- = \hat{S}_1^- + \hat{S}_2^- = \sum_{i',n} s_{i'n}^n a_n^\dagger a_{i'} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,n,a} s_{ij}^{na} \{a_a^\dagger a_n^\dagger a_j a_i\}, \quad (43)$$

$$\hat{S}^+ = \hat{S}_1^+ + \hat{S}_2^+ = \sum_{a',e} s_{e'a'}^{a'} a_{a'}^\dagger a_e + \frac{1}{2} \sum_{e,j,a,b} s_{ej}^{ab} \{a_a^\dagger a_b^\dagger a_e a_j\}, \quad (44)$$

$$\begin{aligned} \hat{S}' = & \frac{1}{2} \sum_{i,j,e,f} t_{if}^{'je} \left(\sum_{\alpha,\beta} \langle \alpha\beta | f_{12} | fj \rangle \{a_\alpha^\dagger a_\beta^\dagger a_e a_i\} - \sum_{a,b} \langle ab | f_{12} | fj \rangle \{a_a^\dagger a_b^\dagger a_e a_i\} \right) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j,e,f} t_{ie}^{'fj} \left(\sum_{\alpha,\beta} \langle \alpha\beta | f_{12} | jf \rangle \{a_\alpha^\dagger a_\beta^\dagger a_e a_i\} - \sum_{a,b} \langle ab | f_{12} | jf \rangle \{a_a^\dagger a_b^\dagger a_e a_i\} \right) \end{aligned} \quad (45)$$

Амплитуды оператора $\hat{S}$ могут быть найдены из соотношения:

$$s_{ij}^{na} = - \sum_{\lambda} r_{ji}^a [r_n(\lambda)]^{-1}, \quad (46)$$

$$s_{ej}^{ab} = \sum_{\lambda} r_{ja}^b [r_e(\lambda)]^{-1}, \quad (47)$$

где r_{ji}^a и r_{ja}^b элементы собственных векторов (с индексом λ) методов IP-EOM-CCSD(F12) и EA-EOM-CCSD(F12). Матрицы $[r_n(\lambda)]^{-1}$ и $[r_e(\lambda)]^{-1}$ получаются обращением матриц, столбцы которых состоят из собственных векторов методов IP-EOM-CCSD(F12) и EA-EOM-CCSD(F12), соответственно. Амплитуды оператора $\hat{S}'$ фиксируются условиями Като: $t_{ia}^{'ia} = \frac{3}{8}$, $t_{ia}^{'ai} = \frac{1}{8}$. При выполнении второго преобразования подобия матрица оператора $\bar{G}$ в базисе определителей Слэйдера различной кратности возбуждения приобретает верхнетреугольный

вид, что позволяет производить диагонализацию каждого блока по отдельности. В частности, при диагонализации блока $\bar{G}$, соответствующего однократно возбуждённым определителям, получается набор энергий возбуждения

$$\bar{G}|X_k\rangle = \omega_k|X_k\rangle \quad (48)$$

аналогично тому как это делается в методе КВ-1. Основными достоинствами метода EE-STEOM-CCSD(F12) являются строгая размерная согласованность оценок энергий возбуждения и возможность выполнить расчёт для большого количества возбуждённых состояний. Для оценки точности разработанного метода проводились расчёты энергий возбуждения для набора молекул из Табл. 17.

Статистический анализ ошибок энергий риберговых и валентных состояний приведён в Табл. 18 и 19. Улучшение точности оценок энергий возбуждения при использовании явнокоррелированного подхода наблюдается как для риберговых, так и для валентных состояний.

В девятой главе представлена разработка и программная реализация явнокоррелированного метода EOM-SO-CI(F12) для расчёта энергий возбуждения со спин-орбитальными поправками. Необходимость таких поправок объясняется тем фактом, что величины вкладов от слэйтеровских геминалей и от спин-орбитального взаимодействия сопоставимы по величине даже для лёгких элементов. Следовательно, для высокоточного описания возбуждённых состояний требуется учёт обеих поправок. Для лёгких элементов учёт эффектов спин-орбитального взаимодействия часто делается с использованием гамильтониана Брэйта-Паули:

$$\hat{H}_{PB} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_{k=x,y,z} \left(\sum_{A,i} \frac{Z_A [\vec{R}_{iA} \times \vec{p}_i]_k \cdot \hat{S}_k(i)}{r_{iA}^3} - \sum_{i,j,i \neq j} \left(\frac{2[\vec{r}_{ij} \times \vec{p}_j]_k \cdot \hat{S}_k(i)}{r_{ij}^3} + \frac{[\vec{r}_{ji} \times \vec{p}_i]_k \cdot \hat{S}_k(j)}{r_{ij}^3} \right) \right) \quad (49)$$

где Z_A - заряд ядра A, $\hat{S}_k = \hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ операторы спина, $\vec{p}_i$ - оператор импульса, а α - постоянная тонкой структуры. В присутствии спин-орбитального взаимодействия полный молекулярный гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H}_{full} = \hat{H}_{reg} + \hat{H}_{PB}, \quad (50)$$

где $\hat{H}_{reg}$ - нерелятивистский молекулярный гамильтониан. Преобразованный гамильтониан записывается в виде:

$$\bar{H}_{full} = e^{-\hat{T}}(\hat{H}_{reg} + \hat{H}_{PB})e^{\hat{T}} = \bar{H}_{reg} + \bar{H}_{PB}. \quad (51)$$

Таблица 17: Число активных занятых (N_{act}^{occ}) и виртуальных (N_{act}^{virt}) орбиталей для различных систем и базисов, использованных в расчётах *EE-STEOM-CCSD(F12)*.

Система	N_{act}^{occ} , все базисы	N_{act}^{virt}			
		aug- cc-pVDZ	aug- cc-pVTZ	aug- cc-pVQZ	aug- cc-pV5Z
HF	3	8	9	14	22
H ₂ O	3	8	12	13	14
NH ₃	3	12	14	17	22
CH ₄	3	13	20	24	29
N ₂	4	10	10	13	20
C ₂ H ₂	4	14	18	29	30
HCN	4	12	16	20	23
CH ₂ O	5	14	16	22	26
C ₂ H ₄	5	17	21	33	37
CO ₂	6	14	16	19	22

Таблица 18: Статистический анализ ошибок энергий возбуждения ридберговских состояний по отношению к пределу полного базиса: средняя ошибка ($\bar{\Delta}$), максимальная абсолютная ошибка (Δ_{abs}^{max}), средняя абсолютная ошибка ($\bar{\Delta}_{abs}$) и стандартное отклонение ($\bar{\Delta}_{std}$).

Параметр	aug-cc-pVDZ		aug-cc-pVTZ	
	CCSD	CCSD(F12)	CCSD	CCSD(F12)
Δ	0,24	-0,06	0,09	-0,04
Δ_{abs}^{max}	0,36	0,16	0,33	0,10
$\bar{\Delta}_{abs}$	0,24	0,06	0,09	0,06
$\bar{\Delta}_{std}$	0,08	0,05	0,08	0,06

Таблица 19: Статистический анализ для ошибок энергий возбуждения валентных состояний по отношению к пределу полного базиса.

Параметр	aug-cc-pVDZ		aug-cc-pVTZ	
	CCSD	CCSD(F12)	CCSD	CCSD(F12)
Δ	0,11	-0,07	0,05	0,04
Δ_{abs}^{max}	0,44	0,25	0,25	0,2
$\bar{\Delta}_{abs}$	0,14	0,08	0,07	0,07
$\bar{\Delta}_{std}$	0,15	0,08	0,09	0,08

Для формулировки метода EOM-SO-CI(F12) правые и левые собственные векторы оператора $\bar{H}_{full}$ представляются в виде разложения по нерелятивистским состояниям:

$$\begin{aligned} |\Theta\rangle &= C_0|\Phi_0\rangle + \sum_{k=1}^{Nsin} C_k^S \hat{R}_k^{(S)} |\Phi_0\rangle + \\ &+ \sum_{k=1}^{Ntrp} (C_k^{(T,0)} \hat{R}_k^{(T,0)} + C_k^{(T,1)} \hat{R}_k^{(T,1)} + C_k^{(T,-1)} \hat{R}_k^{(T,-1)}) |\Phi_0\rangle, \end{aligned} \quad (52)$$

$$\begin{aligned} \langle\Theta| &= \tilde{C}_0\langle\Phi_0|(1 + \hat{\Lambda}) + \sum_{k=1}^{Nsin} \tilde{C}_k^S \langle\Phi_0|\hat{L}_k^{(S)} + \\ &+ \sum_{k=1}^{Ntrp} \langle\Phi_0|(\tilde{C}_{(k)}^{(T,0)} \hat{L}_k^{(T,0)} + \tilde{C}_k^{(T,1)} \hat{L}_k^{(T,1)} + \tilde{C}_k^{(T,-1)} \hat{L}_k^{(T,-1)}), \end{aligned} \quad (53)$$

где $|\hat{R}_k\rangle$ и $\langle\hat{L}_k|$ - правые и левые собственные векторы EE-EOM-CCSD(F12), $Nsin$ и $Ntrp$ соответствует числу синглетных и триплетных векторов EE-EOM-CCSD(F12), верхние индексы S и T обозначают синглетные и триплетные состояния, тогда как (T,0), (T,1) и (T,-1) обозначают триплетные состояния с $M_s = 0, 1$ и -1 , соответственно. Левые и правые собственные функции оператора $\bar{H}$ образуют полный набор биортогональных векторов, что даёт возможность разложить левые и правые волновые функции $|\Theta\rangle$ и $\langle\Theta|$ согласно уравнениям (52) и (53). Коэффициенты C_k и $\tilde{C}_k$ находятся из решения задачи на собственные значения:

$$\begin{aligned} \bar{H}_{full}|\Theta_k\rangle &= E_k|\Theta_k\rangle \\ \langle\Theta_k|\bar{H}_{full} &= \langle\Theta|E_k, \end{aligned} \quad (54)$$

где E_k - энергия состояния k. Реализация метода EOM-SO-CI выполнена в приближении спин-орбитального самосогласованного поля, при котором оператор Брэйта-Паули приобретает вид:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{PB} \simeq \sum_{k=x,y,z} \hat{F}_{so}^k &= \sum_{k=x,y,z} \sum_{p,q} (\langle\phi_p|\hat{h}_{so}^k|\phi_q\rangle + \sum_{m=1}^{NDOC} (2\langle\phi_p\phi_m|\hat{V}_{so}^k|\phi_q\phi_m\rangle - \\ &- 3\langle\phi_m\phi_p|\hat{V}_{so}^k|\phi_q\phi_m\rangle - 3\langle\phi_p\phi_m|\hat{V}_{so}^k|\phi_m\phi_q\rangle)) \hat{D}_{pq}^k, \end{aligned} \quad (55)$$

где NDOC - число дважды занятых орбиталей и

$$\hat{h}_{so}^k = \frac{\alpha^2}{2} \sum_{A,i} \frac{Z_A [\vec{R}_{iA} \times \vec{p}_i]_k}{r_{iA}^3}, \quad (56)$$

$$\hat{V}_{so}^k = -\frac{\alpha^2}{2} \frac{[\vec{r}_{12} \times \vec{p}_1]_k}{r_{12}^3}, \quad (57)$$

$$\hat{D}_{pq}^x = \frac{1}{2} (\{a_{p\uparrow}^\dagger a_{q\downarrow}\} + \{a_{p\downarrow}^\dagger a_{q\uparrow}\}), \quad (58)$$

$$\hat{D}_{pq}^y = \frac{1}{2i} (\{a_{p\uparrow}^\dagger a_{q\downarrow}\} - \{a_{p\downarrow}^\dagger a_{q\uparrow}\}), \quad (59)$$

$$\hat{D}_{pq}^z = \frac{1}{2} (\{a_{p\uparrow}^\dagger a_{q\uparrow}\} - \{a_{p\downarrow}^\dagger a_{q\downarrow}\}), \quad (60)$$

Заметим, что x и z компоненты спин-орбитального оператора мнимые, а y компонента является действительной. Вследствие этого факта на последнем шаге вычислительного алгоритма потребуется диагонализация комплексной неэрмитовой матрицы. В главе 9 показано, что эффекты спин-орбитального расщепления наиболее заметны для вырожденных возбуждённых состояний. Следовательно, для тестовых расчётов нужно брать молекулы с неабелевой симметрией. Энергии возбуждения для галогеноводородов приведены в Табл. 20. Энергии сосотояний с ненулевой проекцией углового момента подвергаются заметному спин-орбитальному расщеплению, тогда как невырожденные состояния 0^- и 0^+ имеют заметное расщепление лишь для молекулы HBr, возникающее за счёт их спин-орбитального связывания с другими состояниями. Явнокоррелированные результаты для нескольких молекул с вырожденными возбуждёнными состояниями приведены в Табл. 21. Как и в случае расчётов методом EE-EOM-CCSD(F12), явнокоррелированный метод EOM-SO-CI(F12) позволяет повысить точность оценок энергий возбуждения ридберговых состояний.

В десятой главе представлена разработка и программная реализация явнокоррелированных вариантов уравнений движения для оценки потенциалов двойной ионизации DIP-EOM-CCSD(F12) и сродства к двум электронам DEA-EOM-CCSD(F12). Волновые функции дважды ионизованных состояний записываются в виде

$$\Psi^{2+} = \hat{R}^{2+} \Psi_0(CCSD(F12)), \quad (61)$$

Таблица 20: Энергии возбуждения молекул галогеноводородов (э.В.) и соответствующие величины спин-орбитального расщепления (Δ) для различных базисов aug-cc- $VnXZ$.

Состояние	DZ	TZ	QZ	5Z	Предел
			HF		
2	9,860	10,007	10,094	10,129	10,166
1	9,886	10,034	10,121	10,156	10,193
0 ⁻	9,917	10,066	10,153	10,188	10,225
0 ⁺	9,917	10,066	10,153	10,188	10,225
1	10,297	10,436	10,521	10,555	10,591
Δ_{21}	0,026	0,027	0,027	0,027	0,027
Δ_{10^-}	0,030	0,032	0,032	0,032	0,032
$\Delta_{0^-0^+}$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Δ_{0+1}	0,380	0,370	0,368	0,367	0,366
			HCl		
2	7,323	7,344	7,394	7,403	7,412
1	7,365	7,386	7,437	7,445	7,453
0 ⁻	7,416	7,437	7,488	7,496	7,504
0 ⁺	7,416	7,438	7,488	7,497	7,503
1	7,838	7,890	7,947	7,966	7,986
Δ_{21}	0,042	0,042	0,043	0,042	0,041
Δ_{10^-}	0,051	0,051	0,051	0,051	0,051
$\Delta_{0^-0^+}$	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001
Δ_{0+1}	0,422	0,452	0,459	0,470	0,482
			HBr		
2	6,199	6,223	6,292	6,329	6,368
1	6,311	6,336	6,404	6,442	6,482
0 ⁻	6,518	6,541	6,610	6,648	6,688
0 ⁺	6,522	6,546	6,615	6,653	6,693
1	6,889	6,924	6,986	7,022	7,060
Δ_{21}	0,112	0,111	0,112	0,113	0,114
Δ_{10^-}	0,207	0,205	0,206	0,206	0,206
$\Delta_{0^-0^+}$	0,004	0,005	0,005	0,005	0,005
Δ_{0+1}	0,367	0,378	0,371	0,368	0,367

где оператор $\hat{R}^{2+}$ имеет следующую форму:

$$\hat{R}^{2+} = \hat{R}_1^{2+} + \hat{R}_2^{2+}, \quad (62)$$

$$\hat{R}_1^{2+} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} r_{ij} \{a_j a_i\}, \quad (63)$$

$$\hat{R}_2^{2+} = \frac{1}{6} \sum_{i,j,k,a} r_{ijk}^a \{a_a^\dagger a_k a_j a_i\}. \quad (64)$$

Волновая функция метода DEA-EOM-CCSD(F12) состояния с двумя дополнительными электронами имеет вид:

$$\Psi^{2-} = \hat{R}^{2-} \Psi_0(CCSD(F12)), \quad (65)$$

а оператор присоединения двух электронов $\hat{R}^{2-}$ определяется следующим обра-

Таблица 21: Энергии возбуждения (э.В.) для четырёх молекул.

Состояние	aug cc-pVDZ		aug cc-pVTZ		aug cc-pVQZ	aug cc-pV5Z	Предел
	CCSD	CCSD (F12)	CCSD	CCSD (F12)			
				HF			
2	9,860	10,240	10,007	10,170	10,094	10,129	10,166
1	9,886	10,267	10,034	10,198	10,121	10,156	10,193
0 ⁻	9,917	10,297	10,066	10,229	10,153	10,188	10,225
0 ⁺	9,917	10,297	10,066	10,229	10,153	10,188	10,225
1	10,297	10,681	10,436	10,602	10,521	10,555	10,591
				CH ₃ F			
³ E	9,130	9,407	9,257	9,377	9,321	9,348	9,376
	9,147	9,424	9,275	9,394	9,339	9,366	9,393
	9,164	9,441	9,293	9,411	9,357	9,384	9,410
				CH ₄			
³ T ₂	10,127	10,242	10,232	10,274	10,270	10,282	10,294
	10,132	10,247	10,237	10,279	10,274	10,287	10,299
	10,134	10,249	10,240	10,281	10,277	10,289	10,302
				NH ₃			
³ A ₁	6,150	6,367	6,309	6,399	6,367	6,388	6,410
¹ A ₁	6,455	6,678	6,608	6,702	6,665	6,685	6,706
³ E	7,888	8,118	8,026	8,127	8,078	8,092	8,107
	7,889	8,120	8,027	8,128	8,079	8,094	8,110
	7,890	8,121	8,029	8,129	8,080	8,095	8,111

ЗОМ:

$$\hat{R}^{2-} = \hat{R}_1^{2-} + \hat{R}_2^{2-} + \hat{R}'^{2-}, \quad (66)$$

$$\hat{R}_1^{2-} = \frac{1}{2} \sum_{a,b} r^{ab} \{a_a^\dagger a_b^\dagger\}, \quad (67)$$

$$\hat{R}_2^{2-} = \frac{1}{6} \sum_{a,b,c,i} r^{abc}_i \{a_a^\dagger a_b^\dagger a_c^\dagger a_i\}, \quad (68)$$

$$\begin{aligned} \hat{R}_2'^{2-} = & \frac{1}{2} \sum_{i,k,c,d,f} (r^{fc}) t_{id}'^{kc} \left(\sum_{\alpha,\beta} \langle \alpha\beta | f_{12} | dk \rangle \{a_\alpha^\dagger a_\beta^\dagger a_f^\dagger a_i\} - \sum_{a,b} \langle ab | f_{12} | dk \rangle \{a_a^\dagger a_b^\dagger a_f^\dagger a_i\} \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,k,c,d,f} (r^{fc}) t_{dk}'^{ic} \left(\sum_{\alpha,\beta} \langle \alpha\beta | f_{12} | kd \rangle \{a_\alpha^\dagger a_\beta^\dagger a_f^\dagger a_i\} - \sum_{a,b} \langle ab | f_{12} | kd \rangle \{a_a^\dagger a_b^\dagger a_f^\dagger a_i\} \right). \end{aligned} \quad (69)$$

Геминальные амплитуды в (69) фиксируются условиями Като:

$$t_{ia}^{ia} = \frac{3}{8}, t_{ai}^{ia} = \frac{1}{8} \quad (70)$$

Приведённые в Табл. 22 данные для потенциалов двойной ионизации показывают существенное улучшение точности результатов при применении явнокор-

Таблица 22: Потенциалы двойной ионизации (э.В.), рассчитанные обычным (Reg.) и явно-коррелированным (F12) методами DIP-EOM-CCSD в базисе aug-cc-pVXZ.

Система	DZ		TZ		QZ		5Z	Предел	Эксп.
	Reg.	F12	Reg.	F12	Reg	F12			
H ₂ O									
¹ A ₁	41,668	42,386	42,093	42,425	42,256	42,410	42,319	42,385	41,3
¹ B ₁	43,141	43,832	43,500	43,817	43,649	43,796	43,707	43,768	42,0
CO									
¹ Σ ⁺	41,715	42,163	42,046	42,371	42,188	42,349	42,248	42,311	41,7
¹ Π	42,526	43,177	42,854	43,170	42,995	43,150	43,053	43,114	42,2
C ₂ H ₂									
¹ Δ _g	33,561	34,001	33,829	34,035	33,938	34,035	33,981	34,026	33,0
¹ Π _u	38,883	39,349	39,167	39,385	39,282	39,383	39,326	39,375	37,6
C ₂ H ₄									
¹ A _g	30,913	31,273	31,218	31,382	31,316	31,392	31,357	31,378	30,1
¹ A _g	32,571	32,939	32,847	33,011	32,942	33,016	32,975	32,992	32,2
¹ B _{3u}	35,321	35,090	35,611	35,806	35,716	35,804	35,754	35,773	34,0
CH ₂ O									
¹ A ₁	33,328	33,943	33,756	34,038	33,904	34,034	33,959	33,986	
¹ A ₂	37,190	37,773	37,532	37,801	37,668	37,742	37,721	37,797	
¹ B ₁	39,116	39,764	39,444	39,749	39,590	39,732	39,647	39,675	
Δ _{abs}	0,554	0,110	0,224	0,034	0,095	0,031	0,044		

релированного подхода. Так, для случая двухэкспонентных базисов средняя абсолютная ошибка ($\bar{\Delta}_{abs}$) становится в пять раз меньше. Оценки сродства к двум электронам приведены в Табл. 23. Молекулы с закрытыми оболочками в их равновесных конфигурациях, как правило, не могут присоединить два электрона поэтому для расчётов методом DEA-EOM-CCSD(F12) рассматривались молекулы с увеличением межатомного расстояния. Применение явнокоррелированного метода DEA-EOM-CCSD(F12) значительно повышает точность результатов, что особенно заметно для случая базисов aug-cc-pVDZ.

В одиннадцатой главе представлена разработка и программная реализация алгоритма расчёта средних значений локальных мультипликативных операторов на волновых функциях метода CCSD(F12). В рамках метода связанных кластеров среднее значение оператора $\hat{A}$ вычисляется следующим образом:

$$A = \langle \Phi_0 | (1 + \hat{\Lambda}) e^{-\hat{T}} \hat{A} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle. \quad (71)$$

Оператор $e^{-\hat{T}} \hat{A} e^{\hat{T}}$ является неэрмитовым, и, как следствие, левый вектор Λ требуется для вычисления целевого матричного элемента. Для волновых функций метода CCSD(F12) он записывается в виде:

$$\hat{\Lambda} = \hat{\Lambda}_1 + \hat{\Lambda}_2 + \hat{\Lambda}'_2, \quad (72)$$

где

$$\hat{\Lambda}_1 = \sum_{i,a} \lambda_a^i \hat{E}_{ia}, \quad (73)$$

Таблица 23: Сродство к двум электронам (э.В.), рассчитанные обычным (Reg.) и явнокоррелированными (F12) методами DEA-EOM-CCSD.

Система	aug- cc- pVDZ		aug- cc- pVTZ		aug- cc- pVQZ		aug- cc- pV5Z	Предел
	Reg.	F12	Reg.	F12	Reg.	F12		
F_2 $^1\Sigma_g^+$ $R(\text{F-F}) =$ $= 2,25 \text{ \AA}$	0,006	0,630	0,271	0,578	0,462	0,614	0,557	0,604
N_2 $^3\Sigma_u^-$ $R(\text{N-N}) =$ $= 1,60 \text{ \AA}$	1,476	2,021	1,888	2,157	2,039	2,174	2,096	2,125
CO $^3\Sigma_u^-$ $R(\text{C-O}) =$ $= 2,00 \text{ \AA}$	4,009	4,568	4,340	4,621	4,470	4,613	4,521	4,547
O_2 $^2\Sigma_u^+$ $R(\text{O-O}) =$ $= 1,1 \text{ \AA}$	48,148	49,171	48,674	49,123	48,885	49,109	48,985	49,035
C_2 $^3\Sigma_g^+$ $R(\text{C-C}) =$ $= 1,243 \text{ \AA}$	1,197	1,425	1,664	1,782	1,915	1,977	2,162	2,285

$$\hat{\Lambda}_2 = \frac{1}{2} \sum_{i,a,j,b} \lambda_{ab}^{ij} \hat{E}_{ia} \hat{E}_{jb}, \quad (74)$$

$$\hat{\Lambda}'_2 = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \lambda'_{ij}{}^{kl} \left(\sum_{\alpha\beta} \langle \alpha\beta | f_{12} | kl \rangle \hat{E}_{i\alpha} \hat{E}_{j\beta} - \sum_{ab} \langle ab | f_{12} | kl \rangle \hat{E}_{ia} \hat{E}_{jb} \right). \quad (75)$$

Амплитуды оператора $\hat{\Lambda}'_2$ фиксируются условиями Като:

$$\lambda'_{ij}{}^{ij} = \frac{3}{8}, \lambda'_{ji}{}^{ij} = \frac{1}{8}, \lambda'_{ii}{}^{ii} = \frac{1}{2}. \quad (76)$$

Для определения амплитуд операторов $\hat{\Lambda}_1$ и $\hat{\Lambda}_2$ решается система линейных уравнений, которая может быть записана для матричных элементов эффективного гамильтониана $\bar{H} = e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}}$. Учитывая определение $\hat{\Lambda}$ в уравнении (72) искомая система уравнений записывается в виде:

$$\langle \Phi_0 | \bar{H} | \Phi_i^a \rangle + \langle \Phi_0 | ((\hat{\Lambda}_1 + \hat{\Lambda}_2) \bar{H})_c | \Phi_i^a \rangle + \langle \Phi_0 | (\hat{\Lambda}'_2 \bar{H})_c | \Phi_i^a \rangle = 0, \quad (77)$$

$$\begin{aligned} &\langle \Phi_0 | \bar{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle + \langle \Phi_0 | ((\hat{\Lambda}_1 + \hat{\Lambda}_2) \bar{H})_c | \Phi_{ij}^{ab} \rangle + \langle 0 | (\hat{\Lambda}'_2 \bar{H})_c | \Phi_{ij}^{ab} \rangle + \\ &+ \sum_{c=a,b} \sum_{k=i,j} \langle \Phi_0 | \bar{H} | \Phi_k^c \rangle \langle \Phi_k^c | \hat{\Lambda}_1 | \Phi_{ij}^{ab} \rangle = 0, \end{aligned} \quad (78)$$

где Φ_i^a и Φ_{ij}^{ab} обозначают определители Слэйтера, соответствующие однократным и двукратным возбуждениям. Результаты для дипольных моментов нескольких систем представлены в Табл. 24 и 25. Для явнокоррелированного подхода сходимость к пределу достигается уже на уровне двухэкспонентных базисов.

Таблица 24: Корреляционные вклады в величины средних значений оператора дипольного момента, рассчитанные обычным (Reg.) и явнокоррелированным (F12) методами CCSD.

Система	aug-cc-pVDZ		aug-cc-pVTZ		aug-cc-pVQZ	aug-cc-pV5Z	Предел
	Reg.	F12	Reg.	F12	Reg.	Reg.	
H ₂ O	-0,0565	-0,0431	-0,0506	-0,0429	-0,0450	-0,0432	-0,0413
HF	-0,05631	-0,0434	-0,0501	-0,0428	-0,0453	-0,0437	-0,0421
CH ₂ O	-0,1992	-0,1620	-0,1813	-0,1628	-0,1705	-0,1670	-0,1633
CH ₃ F	0,0785	0,0506	0,0651	0,0511	0,0567	0,0540	0,0512
CH ₂ F ₂	-0,0952	-0,0645	-0,0802	-0,0648	-0,0711	-0,0682	-0,0651
CH ₂ N ₂	-0,0412	-0,0044	-0,0132	0,0036	-0,0034	0,0001	0,0037

Таблица 25: Средние значения оператора дипольного момента, рассчитанные обычным (Reg.) и явнокоррелированным (F12) методами CCSD.

Система	aug-cc-pVDZ		aug-cc-pVTZ		aug-cc-pVQZ	aug-cc-pV5Z	Эксп.
	Reg.	F12	Reg.	F12	Reg.	Reg.	
H ₂ O	0,7250	0,7384	0,7246	0,7322	0,7293	0,7311	0,730
HF	0,7025	0,7155	0,7065	0,7136	0,7101	0,7115	0,716
CH ₂ O	0,9212	0,9583	0,9364	0,9550	0,9456	0,9493	0,917
CH ₃ F	-0,6969	-0,7248	-0,7056	-0,7196	-0,7123	-0,7148	-0,728
CH ₂ F ₂	0,7659	0,7966	0,7748	0,7902	0,7815	0,7842	0,775
CH ₂ N ₂	0,5705	0,6074	0,5947	0,6114	0,6043	0,6080	0,590

Результаты для корреляционных вкладов в квадрупольные моменты нескольких систем представлены в Табл. 26. В главе 11 показано, что для любого свойства, представимого локальным мультипликативным оператором, можно проводить экстраполяцию к пределу полного базиса по формуле:

$$\langle A \rangle_{CBS} = \frac{\langle A \rangle_X X^3 - \langle A \rangle_{X-1} (X-1)^3}{X^3 - (X-1)^3} \quad (79)$$

и именно это соотношение использовалось для получения предельных значений дипольного и квадрупольного моментов.

В двенадцатой главе представлена разработка и программная реализация алгоритма расчёта поляризуемостей с применением волновых функций метода CCSD(F12). Статическая поляризуемость определяет реакцию системы

Таблица 26: Корреляционные вклады в величины средних значений оператора квадрупольного момента, рассчитанные обычным (Reg.) и явнокоррелированным (F12) методами CCSD.

Система	aug- cc-pVDZ		aug- cc-pVTZ		aug- cc-pVQZ	aug- cc-pV5Z	Предел
	Reg.	F12	Reg.	F12	Reg.	Reg.	
N ₂							
xx	0,1140	0,0975	0,0985	0,0890	0,0964	0,0948	0,0931
zz	-0,2281	-0,1950	-0,1970	-0,1781	-0,1929	-0,1897	-0,1863
C ₂ H ₂							
xx	0,3427	0,2910	0,2917	0,2624	0,2766	0,2716	0,2664
zz	-0,6854	-0,5819	-0,5834	-0,5248	-0,5532	-0,5431	-0,5325
C ₂ H ₄							
xx	-0,3205	-0,2684	-0,2642	-0,2360	-0,2506	-0,2457	-0,2406
yy	-0,1168	-0,0876	-0,0778	-0,0642	-0,0727	-0,0717	-0,0707
zz	0,4373	0,3559	0,3421	0,3002	0,3223	0,3174	0,3104
C ₃ H ₂							
xx	0,2306	0,1663	0,1624	0,1280	0,1429	0,1360	0,1287
zz	-0,4613	-0,3337	-0,3248	-0,2559	-0,2857	-0,2720	-0,2576
C ₂ N ₂							
xx	0,0410	0,0089	-0,0016	-0,0192	-0,0069	-0,0098	-0,0128
zz	-0,0820	-0,0179	0,0032	0,0383	0,0138	0,0196	0,0257

на наложение постоянного электрического поля и, являясь свойством отклика второго порядка, определяются в виде производных:

$$\alpha_{\mu\nu} = -\frac{\partial^2 E}{\partial \mathcal{E}_\mu \partial \mathcal{E}_\nu}, \quad (80)$$

где $\mathcal{E}_\mu$ - компонента вектора напряжённости электрического поля, а $\mu, \nu = x, y$ и z . В методе связанных кластеров для расчёта вторых производных функционал энергии берётся в виде:

$$E_{CCSD} = \langle \Phi_0 | (1 + \Lambda) \bar{H} | \Phi_0 \rangle \quad (81)$$

а сами поляризуемости записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E_{CCSD}}{\partial \mathcal{E}_\mu \partial \mathcal{E}_\nu} = & \langle \Phi_0 | (1 + \hat{\Lambda}) [\bar{H}^{(\mu)}, \hat{T}^{(\nu)}] | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | (1 + \hat{\Lambda}) [\bar{H}^{(\nu)}, \hat{T}^{(\mu)}] | \Phi_0 \rangle + \\ & + \langle \Phi_0 | (1 + \hat{\Lambda}) [[\bar{H}, \hat{T}^{(\nu)}], \hat{T}^{(\mu)}] | \Phi_0 \rangle, \end{aligned} \quad (82)$$

где $\bar{H}^{(\mu)} = e^{-\hat{T}} \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathcal{E}_\mu} e^{\hat{T}}$. В варианте метода CCSD(F12) для теории отклика волновая функция представлена в виде:

$$\Psi_0(CCSD(F12)) = e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}'_2)} \Phi_0. \quad (83)$$

Оператор $\hat{T}'_2$ включает в себя дополнительные члены, учитывающие поведение

волновой функции основного состояния при наложении внешнего возмущения:

$$\begin{aligned}
\hat{T}'_2 = & \frac{1}{2} \sum_{ijkl} t'^{ij}_{kl} \left(\sum_{\alpha\beta} \langle \alpha\beta | f_{12} | kl \rangle \hat{E}_{\alpha i} \hat{E}_{\beta j} - \sum_{ab} \langle ab | f_{12} | kl \rangle \hat{E}_{a i} \hat{E}_{b j} \right) + \\
& \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,c,d} (t^c_i) t'^{kc}_{jd} \left(\sum_{\alpha\beta} \langle \alpha\beta | f_{12} | dk \rangle \hat{E}_{\alpha i} \hat{E}_{\beta j} - \sum_{a,b} \langle ab | f_{12} | dk \rangle \hat{E}_{a i} \hat{E}_{b j} \right) + \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,c,d} (t^c_i) t'^{jc}_{dk} \left(\sum_{\alpha\beta} \langle \alpha\beta | f_{12} | kd \rangle \hat{E}_{\alpha i} \hat{E}_{\beta j} - \sum_{a,b} \langle ab | f_{12} | kd \rangle \hat{E}_{a i} \hat{E}_{b j} \right).
\end{aligned} \tag{84}$$

Геминальные амплитуды фиксируются условиями Като:

$$t'^{ij}_{ij} = \frac{3}{8}, t'^{ij}_{ji} = \frac{1}{8}, t'^{ii}_{ii} = \frac{1}{2}, t'^{ia}_{jb} = \frac{3}{8}, t'^{ia}_{bj} = \frac{1}{8}. \tag{85}$$

Для получения уравнений на производные кластерных амплитуд необходимо продифференцировать соответствующие уравнения метода CCSD(F12):

$$\frac{\partial}{\partial \mathcal{E}_\mu} \langle \Phi_i^a | \bar{H} | \Phi_0 \rangle = 0, \tag{86}$$

$$\frac{\partial}{\partial \mathcal{E}_\mu} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \bar{H} | \Phi_0 \rangle = 0. \tag{87}$$

Полученные значения статических поляризуемостей приведены в Табл. 27. Явнокоррелированный подход позволяет получить более точные значения поляризуемостей - средняя абсолютная ошибка в двухэкспонентных базисах уменьшается в два раза, в трёхэкспонентных - в четыре раза. В главе 12 также проводилось изучение влияния эффектов короткодействующей электронной корреляции на дальнодействующие дисперсионные взаимодействия. Так, для набора молекул были рассчитаны дисперсионные коэффициенты C_6 , а соответствующие результаты приведены в Табл. 28. Величины коэффициентов C_6 , полученные методом CCSD(F12), хорошо совпадают с предельными значениями уже на уровне двухэкспонентных базисов.

Для демонстрации практической значимости разработанного метода в главе 12 был проведён расчёт дисперсионного коэффициента C_6 для димера молекулы SF_6 . Задача теоретического расчёта дисперсионного коэффициента C_6 для димера молекулы SF_6 возникает в связи с существенным разбросом экспериментальных данных, приведенных в литературе. Так, Азиз с сотрудниками приводят значение в $571 \text{ эрг} \cdot \text{см}^6 \cdot 10^{-60}$ [14]. Измерения, проведённые Кумаром [15], дают значение искомого дисперсионного коэффициента $560 \text{ эрг} \cdot \text{см}^6$

Таблица 27: Статические поляризуемости, рассчитанные обычным (Reg.) и явнокоррелированным (F12) методами CCSD.

Система	d-aug- cc-pVDZ		d-aug- cc-pVTZ		d-aug- cc-pVQZ		d-aug- cc-pV5Z	Предел	Эксп.
	Reg.	F12	Reg.	F12	Reg.	F12			
HF									
xx	5,285	5,034	5,251	5,132	5,194	5,138	5,168	5,141	5,404
zz	6,443	6,224	6,388	6,279	6,343	6,292	6,322	6,300	
$\bar{\alpha}$	5,671	5,431	5,630	5,514	5,577	5,523	5,552	5,527	
F ₂									
xx	6,529	6,243	6,461	6,325	6,403	6,338	6,376	6,348	7,836
zz	12,420	12,286	12,461	12,392	12,448	12,415	12,432	12,415	
$\bar{\alpha}$	8,492	8,257	8,461	8,347	8,418	8,364	8,395	8,370	
N ₂									
xx	10,216	9,923	10,178	10,039	10,134	10,064	10,110	10,084	11,551
zz	14,811	14,488	14,676	14,524	14,620	14,546	14,588	14,554	
$\bar{\alpha}$	11,748	11,445	11,677	11,534	11,629	11,558	11,603	11,574	
H ₂ O									
xx	9,579	9,075	9,351	9,124	9,234	9,128	9,189	9,142	10,139
yy	10,065	9,771	9,973	9,831	9,903	9,839	9,876	9,848	
zz	9,675	9,310	9,592	9,421	9,520	9,441	9,488	9,454	
$\bar{\alpha}$	9,773	9,385	9,639	9,459	9,552	9,469	9,518	9,481	13,192
CO									
xx	11,915	11,586	11,870	11,703	11,818	11,731	11,793	11,767	
zz	15,925	15,490	15,722	15,510	15,624	15,520	15,584	15,542	16,935
$\bar{\alpha}$	13,252	12,887	13,171	12,972	13,087	12,994	13,057	13,025	
CO ₂									
xx	13,011	12,582	12,921	12,714	12,831	12,732	12,794	12,755	17,516
zz	28,028	27,330	27,652	27,319	27,503	27,344	27,443	27,380	
$\bar{\alpha}$	18,017	17,498	17,831	17,582	17,722	17,603	17,797	17,643	
HCN									
xx	14,001	13,614	13,917	13,731	13,846	13,764	13,816	13,785	18,712
zz	22,375	21,938	22,229	22,022	22,149	22,049	22,110	22,069	
$\bar{\alpha}$	16,792	16,389	16,688	16,495	16,614	16,526	16,581	16,546	
CH ₂ O									
xx	18,155	17,607	17,918	17,672	17,791	17,681	17,742	17,691	18,712
yy	13,083	12,744	13,040	12,875	12,980	12,901	12,951	12,921	
zz	22,792	22,245	22,658	22,318	22,448	22,332	22,402	22,354	
$\bar{\alpha}$	18,010	17,532	17,872	17,619	17,740	17,638	17,698	17,655	
Δ	0,261	-0,114	0,142	-0,034	0,069	-0,016			
Δ_{max}^{abs}	0,648	0,181	0,272	0,064	0,123	0,036			
Δ_{abs}	0,261	0,114	0,142	0,034	0,069	0,016			
Δ_{std}	0,153	0,045	0,066	0,016	0,023	0,010			

Таблица 28: Коэффициенты C_6 , рассчитанные обычным (Reg.) и явнокоррелированным (F12) методами CCSD.

Система	d-aug- cc-pVDZ		d-aug-CC- cc-pVTZ		d-aug- cc-pVQZ		Предел	Эксп.
	Reg.	F12	Reg.	F12	Reg.	F12		
HF	20,107	18,761	19,665	19,154	19,408	19,162	19,166	19,0
H ₂ O	46,554	44,310	45,902	44,846	45,376	44,888	44,926	45,3
F ₂	46,935	45,141	46,637	45,776	46,203	45,788	45,789	
N ₂	74,659	72,149	74,021	72,846	73,517	72,931	72,986	73,3
CO	82,721	79,633	81,826	80,295	81,170	80,392	80,616	81,4
HCN	128,485	124,587	127,555	125,691	126,841	125,919	126,137	
CH ₂ O	147,954	143,006	146,312	144,009	145,217	144,147	144,300	

$\cdot 10^{-60}$. Изучение взаимодействия молекул SF₆ в сверхзвуковых импульсных струях, проведённое Татаренко с сотрудниками [16] позволило оценить величину дисперсионных коэффициентов напрямую, а полученное значение равнялось $554 \text{ эрг} \cdot \text{см}^6 \cdot 10^{-60}$. Существенное различие в приведённых экспериментальных данных ставит вопрос о том, какое значение дисперсионного коэффициента является наиболее точным. Для ответа на этот вопрос был произведён расчёт коэффициента C_6 для димера молекулы SF₆ с использованием формулы Казимира-Полдера

$$C_6 = \frac{3}{\pi} \int_0^{\infty} \alpha_A(i\omega) \alpha_B(i\omega) d\omega, \quad (88)$$

и разработанного явнокоррелированного подхода для вычисления динамических поляризуемостей на мнимых частотах. Расчёты проводились обычным и явнокоррелированным методами CCSD в базисе aug-cc-pVDZ. Остовные орбитали 1s на атомах фтора и серы были заморожены и не включались в расчёт. При оптимизации геминального параметра γ проводилась минимизация корреляционной энергии молекулы SF₆, а найденное оптимальное значение равнялось 1,7. При расчёте обычным методом CCSD найденная величина коэффициента C₆ составляет 584,510 эрг · см⁶ · 10⁻⁶⁰, что хорошо совпадает с данными Азиза. Однако, при использовании явнокоррелированного метода CCSD(F12) соответствующее значение дисперсионного коэффициента равняется 563,588 эрг · см⁶ · 10⁻⁶⁰, что наиболее близко к результатам, полученным Татаренко с сотрудниками. Таким образом, измерение дисперсионных коэффициентов в эксперименте со сверхзвуковыми струями даёт результаты, наилучшим образом совпадающие с высокоточными расчётами явнокоррелированным методом CCSD(F12). Полученные экспериментальные и теоретические оценки позволяют сделать вывод о наиболее вероятной величине искомого дисперсионного коэффициента - 554 - 586 erg·cm⁶·10⁻⁶⁰.

Выводы

1. Разработанный и программно реализованный метод CCSD-F12 с применением условий Като для фиксации геминальных амплитуд позволяет вычислять энтальпии реакций с расчётной химической точностью (1 ккал/моль).
2. Разработанный и программно реализованный метод CCSD(F12) с применением численных квадратур для вычисления многоэлектронных интегралов позволяет оценивать энтальпии реакций с расчётной химической точностью при использовании базисов Данинга aug-cc-pCVDZ (1 ккал/моль) и aug-cc-pCVTZ (0,5 ккал/моль).
3. Разработанная методика вычисления многоэлектронных интегралов с использованием псевдоспектральных численных квадратур позволяет уменьшить время вычисления многоэлектронных интегралов в 9 раз при расчётах энергий методом MP2-F12 и в 6 раз при расчётах методом CCSD(F12).
4. В рамках разработанного и программно реализованного метода UMP2-F12 для систем с открытыми оболочками дополнение геминальных операторов членами с обращением спинов приводит к более высокой точности вычисления корреляционных энергий.

5. Разработанные и программно реализованные явнокоррелированные методы уравнений движения для потенциалов ионизации (IP-EOM-CCSD(F12)), сродства к электрону (EA-EOM-CCSD(F12)) и энергий возбуждения (EE-EOM-CCSD(F12), EE-STEOM-CCSD(F12)) позволяют получить близкие к предельным (0,1 эВ) и экспериментальным (0,2 эВ) значениям оценки искомых свойств при использовании базисов Даннинга aug-cc-pCVTZ.
6. При использовании разработанного и программно реализованного явнокоррелированного метода EOM-SO-CI(F12) для расчёта спин-орбитального расщепления возбуждённых состояний молекулярных систем обнаружено, что для молекул, состоящих из атомов лёгких элементов, существенное расщепление наблюдается для вырожденных возбуждённых состояний, тогда как для молекул с абелевой симметрией такое расщепление заметно лишь в случае систем с тяжёлыми атомами.
7. Разработанные и программно реализованные явнокоррелированные методы уравнений движения DIP/DEA-EOM-CCSD(F12) позволяют получать оценки потенциалов двойной ионизации и сродства к двум электронам, близкие к предельным (0,1 эВ) и экспериментальным (1 эВ) значениям при использовании базисов Даннинга aug-cc-pCVDZ.
8. Разработанный и программно реализованный алгоритм вычисления средних значений локальных мультипликативных операторов на волновых функциях метода CCSD(F12) позволяет получить близкие к предельным (0,002 а.е.) и экспериментальным (0,015 а.е.) значениям оценки дипольных моментов при использовании базисов Даннинга aug-cc-pCVDZ. Получена формула для экстраполяции средних значений локальных мультипликативных операторов к пределу полного базиса.
9. Разработанный и программно реализованный алгоритм вычисления статических и динамических поляризуемостей на волновых функциях метода CCSD(F12) позволяет получить близкие к предельным (0,003 а.е.) и экспериментальным (0,5 а.е.) значениям оценки искомых свойств при использовании дважды расширенных базисов Даннинга d-aug-cc-pVTZ.
10. Для дисперсионных коэффициентов C_6 оценки, близкие к предельным (0,905 а.е.) и экспериментальным (1 а.е.) значениям, могут быть получены в базисах Даннинга d-aug-cc-pVDZ. Для димера молекулы SF_6 значение дисперсионного коэффициента C_6 лежит в интервале $563-585 \text{ эрг} \cdot \text{см}^6 \cdot 10^{-60}$.

Цитируемая литература

1. Noga J., Kutzelnigg W. Coupled cluster theory that takes care of the correlation cusp by inclusion of linear terms in the interelectronic coordinates // J. Chem. Phys.-1994.-V.101.-P.7738- 7762.
2. Ten-no S. Initiation of explicitly correlated Slater-type geminal theory // Chem. Phys. Lett. -2004.-V.398.-P.56-61.
3. Bak K. L., Gauss J., Jorgensen P, Olsen J., Helgaker T., Klopper W., Accuracy of atomization energies and reaction enthalpies in standard and extrapolated electronic wave function/basis set calculations // J. Chem. Phys.-2000.-V.112.-P.9229-9242.
4. Tew D. P., Klopper W., Neiss C., Hättig C. Quintuple- ζ quality coupled-cluster correlation energies with triple- ζ basis sets // Phys. Chem. Chem. Phys.-2007.-V.9.-P.1921-1930.
5. Shiozaki T. Evaluation of Slater-type geminal integrals using tailored Gaussian quadrature // Chem. Phys. Lett.-2009.-V.479.-P.160-164.
6. Ten-no S. Explicitly correlated second order perturbation theory: Introduction of a rational generator and numerical quadratures // J. Chem. Phys.-2004.-V.117.-P.117-129.
7. Becke A. D. A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules // J. Chem. Phys.-1988.-V.88.-P.2547-2553.
8. Helgaker T., Klopper W., Koch H., Noga J. Basis-set convergence of correlated calculations on water // J. Chem. Phys.-1997.-V.106.-P.9639-9646.
9. Klopper W., van Duijneveldt-van de Rijdt J.G.C.M., van Duijneveldt F. B. Computational determination of equilibrium geometry and dissociation energy of the water dimer // Phys. Chem. Chem. Phys.-200.-V.2.-P.2227-2234.
10. Dyke T. R., Mack K. M., Muentner J. S., The structure of water dimer from molecular beam electricresonance spectroscopy // J. Chem. Phys.-1977.-V.66.-P.498-510.
11. Patkowski K. On the accuracy of explicitly correlated coupled-cluster interaction energies—have orbital results been beaten yet? // J. Chem. Phys.-2012.-V.137.-P.034103.
12. Hellmann R., Bich E., Fogel E. Ab initio potential energy curve for the neon atom pair and thermophysical properties of the dilute neon gas. I. Neon-neon interatomic potential and rovibrational spectra. // Mol. Phys.-2008.-V.106.-P.133-140.
13. Patkowski K., Szalewicz K. Argon pair potential at basis set and excitation limits // J. Chem. Phys.,-2010.-V.133.-P.094304.
14. Aziz R. A., Slaman M.J., Taylor W. L., Hurly, J. J. An improved intermolecular potential for sulfur hexafluoride // J. Chem. Phys.-1991.-V.94.-P.1034-1038.
15. Kumar A., Fairley G.R.G., Meath, W.J. Dipole properties, dispersion energy

coefficients, and integrated oscillator strengths for SF_6 // J. Chem. Phys.-1985.-V.83.-P.70-77.

16. Tatarenko K. A., Lazarev A. V., Trubnikov D. N. Determination of the dispersion constant of the interaction potential of SF_6 - SF_6 and SF_6 -Ne at low energies from experiments with supersonic pulse jets // Moscow University Chemistry Bulletin.-2014.-V.69,-No.6.-P.235–239.

Список публикаций по теме работы

Список публикаций в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI.

1. **Bokhan D.**, Ten-no S., Noga J. Implementation of the CCSD(T)-F12 method using cusp conditions // Phys. Chem. Chem. Phys.-2008.-V.10.-P.3320-3326. (Им-пакт-фактор: 4,242)
2. **Bokhan D.**, Bernadotte S., Ten-no S. // Implementation of the CCSD(T)(F12) method using numerical quadratures // Chem. Phys. Lett.-2009.-V.469.-P.214-218. (Им-пакт-фактор: 1,759)
3. **Bokhan D.**, Bernadotte S., Ten-no S. Explicitly correlated second-order Moller-Plesset perturbation theory for unrestricted Hartree-Fock reference functions with exact satisfaction of cusp conditions // J. Chem. Phys.-2009.-V.131.-P.084105. (Им-пакт-фактор: 2,907)
4. **Bokhan D.**, Ten-no S. Explicitly correlated equation-of-motion coupled cluster method for ionized states // J. Chem. Phys.-2010.-V.132.-P.021101. (Им-пакт-фактор: 2,907)
5. **Bokhan D.**, Ten-no S. Explicitly correlated equation-of-motion coupled-cluster methods for excited and electron-attached states // J. Chem. Phys.-2010.-V.133.-P.204103. (Им-пакт-фактор: 2,907)
6. **Bokhan D.**, Trubnikov D. N. Explicitly correlated second-order Moller-Plesset perturbation theory employing pseudospectral numerical quadratures // J. Chem. Phys.-2012.V.136. -P.204110. (Им-пакт-фактор: 2,907)
7. Belikov V. V., **Bokhan D. A.**, Trubnikov D. N. Estimating the basis set superposition error in the CCSD(T)(F12) explicitly correlated method using the example of a water dimer // Russian Journal of Physical Chemistry A.-2014.-V.88.-N.4.-P.629–633. (Им-пакт-фактор: 0,516)
8. Belikov, V. V., **Bokhan D. A.**, Trubnikov, D. N. Dispersion interactions in dimers of inert gases: Investigation by means of explicitly correlated coupled clusters CCSD(F12)(T) // Russian Journal of physical chemistry A.-2015.-V.89.-P.1028-1032. (Им-пакт-фактор: 0,516)
9. **Bokhan D.**, Trubnikov D. N., Musial M., Bartlett R. J. Equation-of-motion

- coupled cluster method for ionized states with partial inclusion of connected triples: Assessment of the accuracy in regular and explicitly-correlated approaches // Chem. Phys. Lett.-2014.-V.610.-P.173-178. (Импакт-фактор: 1,759)
10. **Bokhan D.**, Trubnikov D. N., Bartlett R. J. Explicitly correlated similarity-transformed equation -of-motion coupled-cluster method // J. Chem. Phys.-2015. -V.143.-P.074111 (Импакт-фактор: 2,907)
 11. **Bokhan D.**, Trubnikov D. N., Bartlett R. J. Electric multipole moments calculation with explicitly correlated coupled-cluster wavefunctions // J.Chem. Phys.-2016. -V.144.-P.234107. (Импакт-фактор: 2,907)
 12. **Bokhan D.**, Trubnikov D. N., Perera A., Bartlett R. J. Explicitly correlated coupled-cluster theory for static polarizabilities // J.Chem. Phys.-2016.-V.145. -P.134104. (Импакт-фактор: 2,907)
 13. **Bokhan D.**, Trubnikov D. N., Perera A., Bartlett R. J. Explicitly correlated coupled-cluster method for long-range dispersion coefficients // Chem. Phys. Lett. -2017.-V.672.-P.133-136. (Импакт-фактор: 1,759)
 14. **Bokhan D.**, Perera A., Trubnikov D. N., Bartlett R. J. Excitation energies with spin-orbit couplings using equation-of-motion coupled-cluster singles and doubles eigenvectors // J. Chem. Phys.-2017. -V.147.-P.164118. (Импакт-фактор: 2,907)
 15. **Bokhan D.**, Trubnikov D. N., Perera A., Bartlett R. J. Explicitly-correlated double ionization potentials and double electron attachment equation-of-motion coupled cluster methods // Chem. Phys. Lett.-2018.-V.692.-P.191-195. (Импакт-фактор: 1,759)
 16. **Bokhan D.**, Trubnikov D. N., Perera A., Bartlett R. J. Spin-orbit splitted excited states using explicitly-correlated equation-of-motion coupled-cluster singles and doubles eigenvectors // Chem. Phys. Lett.-2018.-V.698.-P.171-175 (Импакт-фактор: 1,759)
 17. Tatarenko K. A., Lazarev A. V., **Bokhan D.**, Trubnikov D. N., Perera A. Long-range dispersion C_6 coefficient for SF_6 dimer: Experimental and theoretical study. // J. Chem. Phys.-2018.-V.149. -P.124302. (Импакт-фактор: 2,907)
 18. Беликов В. В., **Бохан Д. А.**, Трубников Д. Н. Метод метод явнокоррелированных связанных кластеров CCSD(T)(F12) с псевдоспектральными численными квадратурами. // Журн. Физ. Химии.-2013.-Т.87.-N.9. -С.1549-1554.