

Пост Хартрі-Фоківські методи

Лекції з квантової хімії

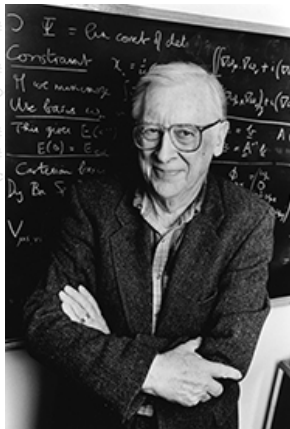
Пономаренко С. М.

Істотний прихований дефект методу Хартрі-Фока полягає у нехтуванні електронною кореляцією в русі електронів з антипаралельними спінами.

Попл Д. Е.

Сер Джон Ентоні Попл

Лауреат Нобелівської премії по хімії (1998)



Попл Дж. Е. (1925 – 2004)

Попл Д. А. Квантово-химические модели. // Усп. физ. наук. 2002. Т. 172, № 3. С. 349

Істотний прихований дефект методу Хартрі-Фока полягає у нехтуванні електронною кореляцією в русі електронів з антипаралельними спінами ($\alpha\beta$ -кореляція).

При використанні одностерміантних хвильових функцій неявно мається на увазі нехтування електронною $\alpha\beta$ -кореляцією; робота з уточненими хвильовими функціями неминуче означає **використання кількох детермінантів**.

Чому не точний метод Хартрі-Фока?

```
import sys, math
```

Що точно і що не точно в методі Хартрі-Фока:

1. Відносно добре описує стан молекулярних систем поблизу їх стійких (рівноважних) конфігурацій, що відповідають точкам мінімуму на поверхнях потенціальної енергії основного електронного стану;
2. дає некоректні оцінки не тільки енергій дисоціації, а й енергетичних бар'єрів, що відповідають перетворенню однієї стійкої молекулярної форми на іншу;
3. не дозволяє розглядати збуджені електронні стани молекул.

Чому не точний метод Хартрі-Фока?

Основні причини неточності:

1. Метод використовує **наближення незалежних частинок**, а електронну взаємодію враховує як суму взаємодій кожного електрона із середньою електронною густиною інших електронів.

Насправді, між усіма електронами існує миттєве кулонівське відштовхування, тобто, їхній рух корельований.

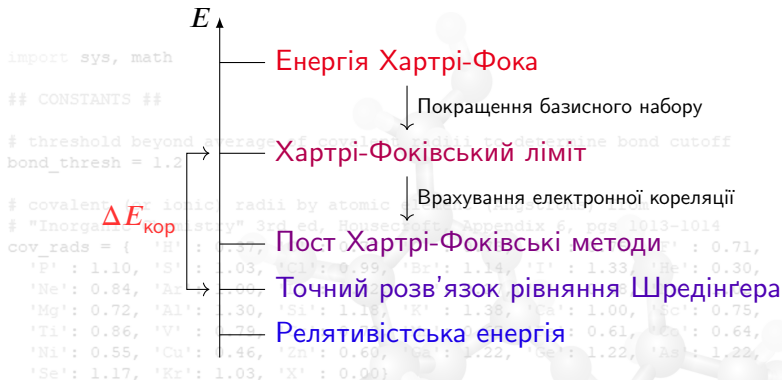
2. неповнота базисного набору функцій;
3. нехтування релятивістськими ефектами;

Важливо при розгляді важких атомів

4. відхилення від наближення Борна–Оппенгеймера.

Відхилення від наближення Борна–Оппенгеймера зазвичай незначні для основного стану молекули.

Енергія електронної кореляції



Результати розрахунків, виконаних за методом Хартрі-Фока, відрізняються від результатів, отриманих з точного розв'язку рівняння Шредінгера:

$$\Delta E_{\text{кор}} = E_{\text{точн}} - E_{\text{ХФ}}$$

Кореляція в атомі He

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold for bond detection
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii in Å
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
cov_radi = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'N': 0.75, 'O': 0.73, 'F': 0.71,
```

де параметр a який можна підібрати варіаційними методами і який враховує кореляцію (при $a = 0$ кореляції нема).

Розрахунок Хіллераас дав: $\zeta = 1.849$, $\epsilon = 0.364$. Повна енергія при використанні функції дорівнює -2.891 а.о.е., тобто відрізняється від експериментальної лише на 0.3% .

Пост Хартрі-Фоківські методи

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

1. Конфігураційна взаємодія (англ. Configuration interaction, CI).

```
# covalent radii (in Å) from "Inorganic Chemistry" 3rd ed. Housecroft & Sharpe, Appendix 5, p. 101
cov_radii = {'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'B': 0.80,
```

2. Багатоконфігураційне самоузгоджене поле (англ. Multiconfigurational Self-Consistent Field, MCSCF).

```
'Ne': 0.73, 'Na': 1.30, 'Si': 1.11, 'Al': 1.23, 'Sc': 1.00, 'Co': 0.75,
```

3. Теорія збурень Меллера-Плессета (англ. Møller–Plesset perturbation theory: MP2, MP3, MP4...).

```
'Ti': 0.86, 'Fe': 0.75, 'Zn': 0.90, 'Ga': 1.22, 'As': 1.22,
```

4. Теорія функціоналу електронної густини (англ. Density-functional theory, DFT).

Збуджені стани

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

Збуджені електронні стани атома/молекули — розв'язки
(**roots**) рівняння Шредінгера для функцій $m > 0$:

```
# covalent radii (in Angstroms) from Cramer, 1997
cov_radii = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,
              'P': 1.10, 'S': 1.05, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33,
              'B': 0.87, 'Al': 1.20, 'Ga': 1.26, 'In': 1.44, 'Tl': 1.48,
              'Li': 1.28, 'Na': 1.90, 'K': 2.27, 'Rb': 2.48, 'Cs': 2.65,
              'Mg': 0.72, 'Ca': 1.97, 'Sr': 2.19, 'Ba': 2.53, 'Ra': 2.61,
              'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.65, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64,
              'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.45, 'Ga': 0.45, 'Ge': 0.44, 'As': 0.43,
              'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00 }
```

$$\hat{H}_e(\vec{R})\Phi_n(\vec{\xi}|\vec{R}) = E_{e_n}(\vec{R})\Phi_n(\vec{\xi}|\vec{R})$$

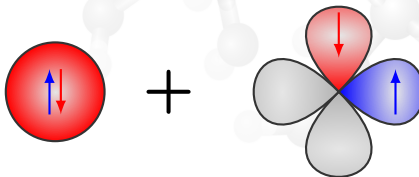
Метод конфігураційної взаємодії

Ідея методу

- Розв'язок рівнянь Хартрі-Фока для основного стану атома гелію дає двічі зайняту сферично-симетричну орбіталь (s -орбіталь), на якій розміщуються два α та β електрони. **Кореляція не врахована.**

- Врахування кореляції в рух електронів руху представляє, мовою електронних збуджень, наступну ідею: електрони в збуджених станах займають орбіталі, які дозволяють їм знаходитись далі один від одного.

Тому, для уточнення хвильової функції молекули треба до основного стану додати (з певним коефіцієнтом) функцію, яка міститиме збуджені орбіталі.



Метод конфігураційної взаємодії

Ідея методу

1. Розв'язок рівнянь Хартрі-Фока дає набір M спін-орбіталей, а для побудови детермінанта Слейтера використовують лише N , які **відповідають мінімальним орбітальним енергіям** (Aufbau principle).

2. Частину з $M - N$ функцій, що залишилися (які **відповідають віртуальним орбітям**) використовують для **побудови додаткових детермінантів Слейтера**.

Ці детермінанти отримують заміною певної кількості спін-орбіталей вихідного визначника Φ_0 на відповідне число віртуальних спін-орбіталей. Одержані детермінанти називають збудженими і позначають як Φ_k .
Хвильова функція має вигляд:

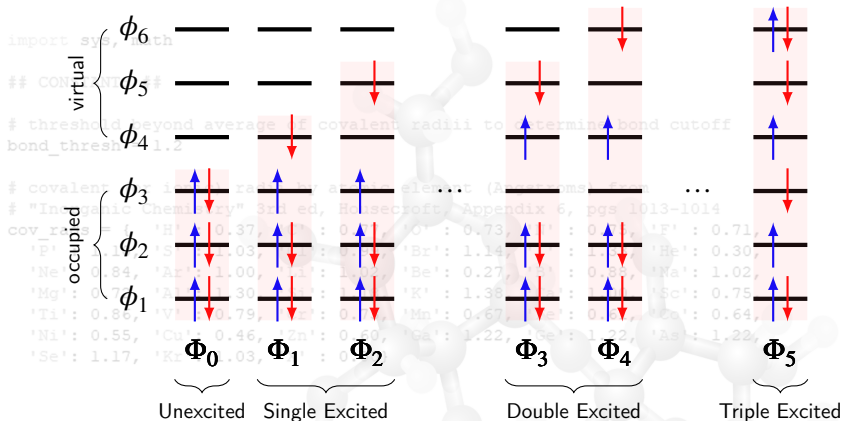
$$\Phi = C_0 \Phi_0 + \sum_{k=1}^n C_k \Phi_k,$$

n — число детермінантів.

3. Задача пошуку Φ зводиться до варіаційної задачі з мінімізації електронної енергії шляхом варіювання коефіцієнтів C_k .

Метод конфігураційної взаємодії

Ілюстрація методу



Формування збуджених гамільтоніанів шляхом переміщення електронів з зайнятих орбіталей в детермінантах Слейтера на віртуальні (**промотування**).

Метод конфігураційної взаємодії

Енергія кореляції

Середнє значення енергії, обчислене з хвильовою функцією

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average bond length is considered cutoff
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
```

```
# "визначається співвідношенням Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.77, 'O' : 0.73, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
              'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
              'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.12, 'Be' : 0.70, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
              'Mg' : 0.72, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.11, 'P' : 1.00, 'S' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
              'Ti' : 0.76, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.79, 'Mn' : 0.81, 'Fe' : 0.61, 'Co' : 0.64,
              'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.49, 'Zn' : 0.49, 'Ga' : 1.22, 'Ge' : 1.22, 'As' : 1.22,
              'Se' : 1.17, 'Kr' : 1.03, 'X' : 0.00 }
```

$$E_{CI} = \left\langle \Phi_0 + \sum_{k=1}^n C_k \Phi_k \left| \hat{H} \right| \Phi_0 + \sum_{l=1}^n C_l \Phi_l \right\rangle =$$

$$= \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \left\langle \sum_{k=1}^n C_k \Phi_k \left| \hat{H} \right| \sum_{l=1}^n C_l \Phi_l \right\rangle \approx E_{HF} + \Delta E.$$

$E_{HF} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$. Додавка до Хартрі-Фоківської енергії ΔE і є енергією кореляції $E_{\text{кор.}}$.

Метод конфігураційної взаємодії

Методи CIS та CISD

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
bond_thresh = 1.2
```

```
# covalent (or ionic) radii by atomic element (Angstroms) from
```

```
# "Inorganic Chemistry" 4th ed, Greenwood, Appendix 6, p. 0.04
```

```
cov_radii = { 'H': 0.37, 'C': 0.77, 'N': 0.75, 'O': 0.73, 'F': 0.71, 'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30, 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'Na': 1.02, 'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75, 'Ti': 0.86, 'V': 0.75, 'Cr': 0.83, 'Mn': 0.84, 'Fe': 0.84, 'Ni': 0.84, 'Cu': 0.84, 'Zn': 0.84, 'Se': 1.17, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'Xe': 0.00 }
```

$$\Phi = C_0 \Phi_0 + \sum_{k=1}^n C_k \Phi_k, \quad C_0 \approx 1,$$

Застосовуючи варіаційний принцип, отримуємо набір рівнянь:

$$\sum_{k=0}^n C_k (H_{ik} - E \delta_{ik}) = 0, \quad H_{ik} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_k \rangle.$$

- Матричні елементи між основним і одноразово збудженими електронними конфігураціями дорівнюють нулю $\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle = 0$ (теорема Бріллюена).
- Тільки двічі збуджені детермінанти дають відмінні від нуля матричні елементи **CID** (**C**onfiguration **I**nteraction with **D**oubles).
- Одноразово збуджені детермінанти дають відмінні від нуля матричні елементи з дворазово збудженими детермінантами, тому їх включають в розкладання **CISD** (**C**I with **S**ingles and **D**oubles).

Метод конфігураційної взаємодії

Метод Full CI

Застосовуючи варіаційний принцип, отримуємо набір

"Inorganic Chemistry" (3rd ed., Elsevier), Appendix 6, /cs/10/10/

$$\sum_k C_k (H_{ik} - E \delta_{ik}) = 0, \quad H_{ik} = \langle \Phi_i | H | \Phi_k \rangle. \quad (7)$$

'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'He': 0.30

$k=0$

- В методі повної конфігураційної взаємодії (**Full CI**) враховують

11: 0.86, 12: 0.79, 13: 0.73, 14: 0.67, 15: 0.61, 16: 0.64, 17: 0.55, 18: 0.46, 19: 0.40, 20: 0.33, 21: 0.28, 22: 0.22, 23: 0.18, 24: 0.15, 25: 0.12, 26: 0.10, 27: 0.08, 28: 0.06, 29: 0.05, 30: 0.04, 31: 0.03, 32: 0.02, 33: 0.01, 34: 0.01, 35: 0.01, 36: 0.01, 37: 0.01, 38: 0.01, 39: 0.01, 40: 0.01, 41: 0.01, 42: 0.01, 43: 0.01, 44: 0.01, 45: 0.01, 46: 0.01, 47: 0.01, 48: 0.01, 49: 0.01, 50: 0.01, 51: 0.01, 52: 0.01, 53: 0.01, 54: 0.01, 55: 0.01, 56: 0.01, 57: 0.01, 58: 0.01, 59: 0.01, 60: 0.01, 61: 0.01, 62: 0.01, 63: 0.01, 64: 0.01, 65: 0.01, 66: 0.01, 67: 0.01, 68: 0.01, 69: 0.01, 70: 0.01, 71: 0.01, 72: 0.01, 73: 0.01, 74: 0.01, 75: 0.01, 76: 0.01, 77: 0.01, 78: 0.01, 79: 0.01, 80: 0.01, 81: 0.01, 82: 0.01, 83: 0.01, 84: 0.01, 85: 0.01, 86: 0.01, 87: 0.01, 88: 0.01, 89: 0.01, 90: 0.01, 91: 0.01, 92: 0.01, 93: 0.01, 94: 0.01, 95: 0.01, 96: 0.01, 97: 0.01, 98: 0.01, 99: 0.01, 100: 0.01, 101: 0.01, 102: 0.01, 103: 0.01, 104: 0.01, 105: 0.01, 106: 0.01, 107: 0.01, 108: 0.01, 109: 0.01, 110: 0.01, 111: 0.01, 112: 0.01, 113: 0.01, 114: 0.01, 115: 0.01, 116: 0.01, 117: 0.01, 118: 0.01, 119: 0.01, 120: 0.01, 121: 0.01, 122: 0.01, 123: 0.01, 124: 0.01, 125: 0.01, 126: 0.01, 127: 0.01, 128: 0.01, 129: 0.01, 130: 0.01, 131: 0.01, 132: 0.01, 133: 0.01, 134: 0.01, 135: 0.01, 136: 0.01, 137: 0.01, 138: 0.01, 139: 0.01, 140: 0.01, 141: 0.01, 142: 0.01, 143: 0.01, 144: 0.01, 145: 0.01, 146: 0.01, 147: 0.01, 148: 0.01, 149: 0.01, 150: 0.01, 151: 0.01, 152: 0.01, 153: 0.01, 154: 0.01, 155: 0.01, 156: 0.01, 157: 0.01, 158: 0.01, 159: 0.01, 160: 0.01, 161: 0.01, 162: 0.01, 163: 0.01, 164: 0.01, 165: 0.01, 166: 0.01, 167: 0.01, 168: 0.01, 169: 0.01, 170: 0.01, 171: 0.01, 172: 0.01, 173: 0.01, 174: 0.01, 175: 0.01, 176: 0.01, 177: 0.01, 178: 0.01, 179: 0.01, 180: 0.01, 181: 0.01, 182: 0.01, 183: 0.01, 184: 0.01, 185: 0.01, 186: 0.01, 187: 0.01, 188: 0.01, 189: 0.01, 190: 0.01, 191: 0.01, 192: 0.01, 193: 0.01, 194: 0.01, 195: 0.01, 196: 0.01, 197: 0.01, 198: 0.01, 199: 0.01, 200: 0.01, 201: 0.01, 202: 0.01, 203: 0.01, 204: 0.01, 205: 0.01, 206: 0.01, 207: 0.01, 208: 0.01, 209: 0.01, 210: 0.01, 211: 0.01, 212: 0.01, 213: 0.01, 214: 0.01, 215: 0.01, 216: 0.01, 217: 0.01, 218: 0.01, 219: 0.01, 220: 0.01, 221: 0.01, 222: 0.01, 223: 0.01, 224: 0.01, 225: 0.01, 226: 0.01, 227: 0.01, 228: 0.01, 229: 0.01, 230: 0.01, 231: 0.01, 232: 0.01, 233: 0.01, 234: 0.01, 235: 0.01, 236: 0.01, 237: 0.01, 238: 0.01, 239: 0.01, 240: 0.01, 241: 0.01, 242: 0.01, 243: 0.01, 244: 0.01, 245: 0.01, 246: 0.01, 247: 0.01, 248: 0.01, 249: 0.01, 250: 0.01, 251: 0.01, 252: 0.01, 253: 0.01, 254: 0.01, 255: 0.01, 256: 0.01, 257: 0.01, 258: 0.01, 259: 0.01, 260: 0.01, 261: 0.01, 262: 0.01, 263: 0.01, 264: 0.01, 265: 0.01, 266: 0.01, 267: 0.01, 268: 0.01, 269: 0.01, 270: 0.01, 271: 0.01, 272: 0.01, 273: 0.01, 274: 0.01, 275: 0.01, 276: 0.01, 277: 0.01, 278: 0.01, 279: 0.01, 280: 0.01, 281: 0.01, 282: 0.01, 283: 0.01, 284: 0.01, 285: 0.01, 286: 0.01, 287: 0.01, 288: 0.01, 289: 0.01, 290: 0.01, 291: 0.01, 292: 0.01, 293: 0.01, 294: 0.01, 295: 0.01, 296: 0.01, 297: 0.01, 298: 0.01, 299: 0.01, 300: 0.01, 301: 0.01, 302: 0.01, 303: 0.01, 304: 0.01, 305: 0.01, 306: 0.01, 307: 0.01, 308: 0.01, 309: 0.01, 310: 0.01, 311: 0.01, 312: 0.01, 313: 0.01, 314: 0.01, 315: 0.01, 316: 0.01, 317: 0.01, 318: 0.01, 319: 0.01, 320: 0.01, 321: 0.01, 322: 0.01, 323: 0.01, 324: 0.01, 325: 0.01, 326: 0.01, 327: 0.01, 328: 0.01, 329: 0.01, 330: 0.01, 331: 0.01, 332: 0.01, 333: 0.01, 334: 0.01, 335: 0.01, 336: 0.01, 337: 0.01, 338: 0.01, 339: 0.01, 340: 0.01, 341: 0.01, 342: 0.01, 343: 0.01, 344: 0.01, 345: 0.01, 346: 0.01, 347: 0.01, 348: 0.01, 349: 0.01, 350: 0.01, 351: 0.01, 352: 0.01, 353: 0.01, 354: 0.01, 355: 0.01, 356: 0.01, 357: 0.01, 358: 0.01, 359: 0.01, 360: 0.01, 361: 0.01, 362: 0.01, 363: 0.01, 364: 0.01, 365: 0.01, 366: 0.01, 367: 0.01, 368: 0.01, 369: 0.01, 370: 0.01, 371: 0.01, 372: 0.01, 373: 0.01, 374: 0.01, 375: 0.01, 376: 0.01, 377: 0.01, 378: 0.01, 379: 0.01, 380: 0.01, 381: 0.01, 382: 0.01, 383: 0.01, 384: 0.01, 385: 0.01, 386: 0.01, 387: 0.01, 388: 0.01, 389: 0.01, 390: 0.01, 391

Можливі розселення всіх N електронів системи за всіма наявн

орбіталями системи. Для синглетного стану $S = 0$ число детермінантів

- В методі повної конфігураційної взаємодії (**Full CI**) враховуються всі можливі розселення всіх N електронів системи за всіма наявними орбіталями системи. Для синглетного стану $S = 0$ число детермінантів:

$$n = \frac{M!(M+1)!}{\left(\frac{1}{2}N\right)!\left(\frac{1}{2}N+1\right)!\left(M-\frac{1}{2}N\right)!\left(M-\frac{1}{2}N+1\right)!}.$$

- Для будь-якої реальної системи це означає врахування величезної кількості детермінантів, тому метод Full CI застосовується, як правило, **тільки для простих систем**.

Розмірна екстенсивність енергії

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

Розмірна екстенсивність енергії термін, який означає, що при розпаді системи на невзаємодіючі фрагменти повна енергія повинна дорівнювати сумі енергій складових частин системи:

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, Appendix 6, pgs 1013-1014
```

$$E = E_A + E_B.$$

```
cov_rads = { 'H' : 0.37, 'C' : 0.75, 'N' : 0.75, 'F' : 0.71,
              'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.33, 'Se' : 0.30,
              'Ne' : 0.84, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
```

В обмеженому методі конфігураційної взаємодії (CISD, CISDT та ін.) елементарна вимога розмірної екстенсивності не виконується. На практиці це означає зокрема, що неправильно оцінюється дисоціаційна межа.

Багатоконфігураційні методи

MC SFC

Ряд за конфігураціями в методі CI сходиться дуже повільно. Одна з основних причин цього полягає в тому, що віртуальні молекулярні орбіталі не оптимальні.

Один зі шляхів подолання цих труднощів — комбінування методу CI з методом HF. Полягає цей метод в одночасній оптимізації як коефіцієнтів C_i у розкладанні за конфігураціями хвильової функції, так і спін-орбіталей, з яких будуються детермінанти конфігурацій.

У цьому методі розв'язуються дві пов'язані системи рівнянь: на відшукування коефіцієнтів розкладання за конфігураціями і на відшукування коефіцієнтів розкладання одноелектронних МО за базисними функціями. Час розрахунків і необхідні ресурси, звичайно, при цьому великі.

Багатоконфігураційні методи

MC SFC

```
import sys, math
```

```
## constants ##
```

Алгоритм класичного метода MC SCF:

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
```

1. береться скінченне CI-розширення (детермінанти Слейтера та орбіталі для їх побудови фіксовані);

```
# covalent radii in Angstroms from
```

2. обчислюються коефіцієнти при визначниках C_k (орбіталі не змінюються);

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed. by C. E. Scharif, 1965, McGraw-Hill
```

3. варіюються коефіцієнти LCAO c_k на орбіталях при фіксованих коефіцієнтах C_k , щоб отримати найкращі молекулярних орбіталі;

4. повертаються до пункту 1 до досягнення самоузгодженості.

Багатоконфігураційні методи

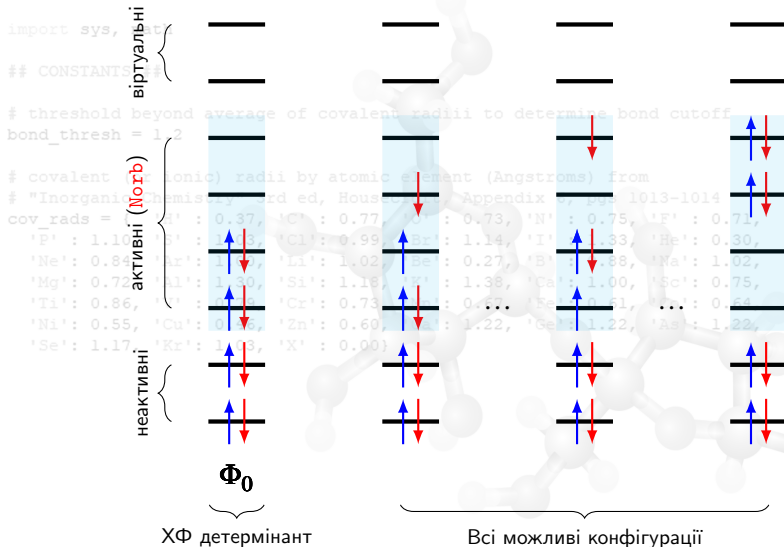
MC SCF

Одним із варіантів методу MC SCF, який останнім часом став досить широко використовуватися, є метод повного MC SCF активних орбіталей (CAS SCF, complete active space). Уперше цей метод запропоновано в 1979 р. М. Роббом зі співавторами. У методі CAS SCF весь простір спін-орбіталей розбивається на три групи:

1. Орбіталі, які у всіх конфігураціях зайняті двома електронами — неактивні орбіталі.
2. Орбіталі активного простору — це кілька верхніх заповнених в основній конфігурації орбіталей і кілька нижніх віртуальних орбіталей методу HF.
3. Третя група орбіталей — це віртуальні орбіталі, які не використовуються при побудові конфігурацій.

Багатоконфігураційні методи

Ілюстрація методу



Багатоконфігураційні методи

MC SCF

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff  
bond_thresh = 1.2
```

```
# C  
# cov
```

Під час проведення CAS SCF розрахунків необхідно задати число активних орбіталей **Norb** і число електронів **Nel**, які всіма можливими способами будуть по цих орбіталях «розсаджені» при побудові конфігурацій. простору.

```
'P': 1.10, 'S': 1.05, 'Cl': 1.00, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'Se': 0.30,  
'As': 0.75, 'Ga': 1.30, 'In': 1.44, 'Sn': 1.00, 'Pb': 0.75,  
'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ca': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22,  
'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00}
```

Багатоконфігураційні методи

MC SFC

```
import sys, math
```

```
## constants ##
```

Сканування геометрії молекули H_2 методом CASSCF

```
# threshold beyond average of covalent radii to determine bond cutoff
```

```
bond_thresh = 1.2
```

```
    Nel 2      # The number of electrons
```

```
# covalent (or ionic) radii in Angstroms from
```

```
# "Inorganic Chemistry", Appendix 6, pgs 1013-1014
```

```
cov_radii = { 'H': 0.37, 'He': 0.30, 'Li': 1.02, 'Be': 0.27, 'B': 0.88, 'C': 0.75, 'N': 0.71, 'O': 0.66, 'F': 0.64, 'Ne': 0.38, 'Na': 1.02, 'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'P': 1.38, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Ar': 1.00, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75, 'Ti': 0.86, 'V': 0.79, 'Cr': 0.73, 'Mn': 0.67, 'Fe': 0.61, 'Co': 0.64, 'Ni': 0.55, 'Cu': 0.46, 'Zn': 0.60, 'Ga': 1.22, 'Ge': 1.22, 'As': 1.22, 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00 }
```

```
    end 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I' : 1.33, 'He': 0.30,
```

```
%paras
```

```
    R= 0.5, 3.5, 25
```

```
    end
```

```
    'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X' : 0.00 }
```

```
* int 0 1
```

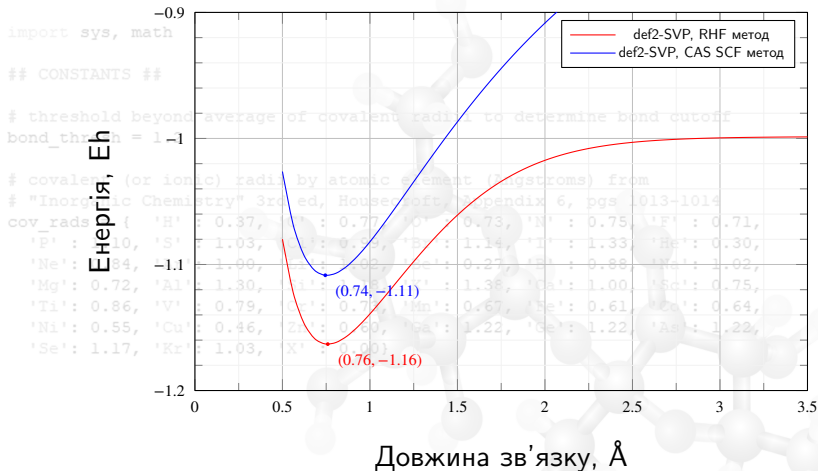
```
    H      0      0      0      0.00000      0.00000      0.00000
```

```
    H      1      0      0      {R}      0.00000      0.00000
```

```
*
```

Багатоконфігураційні методи

MC SFC



Енергія дисоціації молекули H_2 : $E = 1.16 - 1 = 0.16$ Eh.

Метод зв'язаних кластерів (Coupled Clusters, CC)

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

```
# t
```

Метод зв'язаних кластерів (Coupled Clusters, CC) можна розглядати як різновид методу конфігураційної взаємодії.

```
# covalent radii (in Å) by atomic # (from
```

У методі CC багатоелектронну систему молекули розбивають на менші підсистеми, тобто на групи (кластери) електронів. Кожен електрон взаємодіє з кластером інших електронів, причому сам він входить у кілька таких кластерів. Кластер може складатися з одного електрона (одноелектронний кластер), з електронних пар (двохелектронний кластер) тощо.

```
cov radii =
```

Метод зв'язаних кластерів (Coupled Clusters, CC)

Хвильову функцію молекули можна подати у вигляді кластерного оператора, що діє на хвильову функцію основного стану $|\Phi_0\rangle$:

$$|\Psi\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle,$$

де $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_n$ — оператор кластеризації, $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \dots, \hat{T}_n$ — кластерні оператори першого, другого, ..., n -ого порядків.

$$\hat{T}_1 = \sum_{ia} t_i^a \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i, \quad \hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i \dots$$

Тут i, j, k, \dots позначають орбіталі, зайняті електронами, а a, b, c, \dots — вакантні орбіталі. $t_i^a, t_{ij}^{ab}, \dots$ — кластерні амплітуди які визначаються при ітераційних розрахунках.

Важливою перевагою методу зв'язаних кластерів, зокрема методу CCSD, є те, що він задовольняє вимозі розмірної екстенсивності.

Діаграма Попла

Попл Д. А. Квантово-химические модели. // Усп. физ. наук. 2002. Т. 172, № 3. С. 349

