

# Пост Хартрі-Фоківські методи

## Лекції з квантової хімії

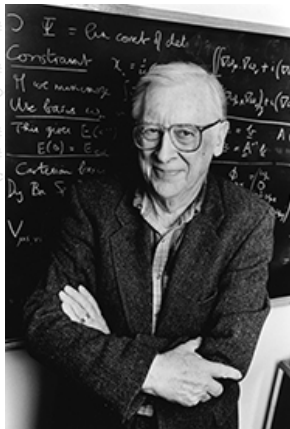
Пономаренко С. М.

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.

# Основні риси методу Хартрі-Фока

1. **Однодетермінантний підхід.** Хвильова функція системи описується одним детермінантом Слейтера, що забезпечує антисиметричність щодо перестановки електронів (відповідає принципу Паулі). Детермінант будується із зайнятих орбіталей, віртуальні орбіталі — ігноруються.
2. **Середньопольове наближення.** Кожен електрон рухається в усередненому потенціалі, створеному усіма іншими електронами та ядрами. Це ігнорує миттєві кореляції між електронами (так звані *динамічні кореляції*).
3. **Обмінна взаємодія.** Метод враховує обмінний ефект — квантовомеханічне явище, пов'язане з нерозрізненністю електронів. Він призводить до взаємодії електронів з однаковою спіновою координатою, що призводить до зниження енергії.

Хартрі-Фоківське наближення — це основа квантової хімії, яка враховує обмінну взаємодію та антисиметрію хвильової функції, але нехтує кореляційними ефектами. Воно служить відправною точкою для більш точних методів.

# Що не точно 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.

# Що не точно 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.

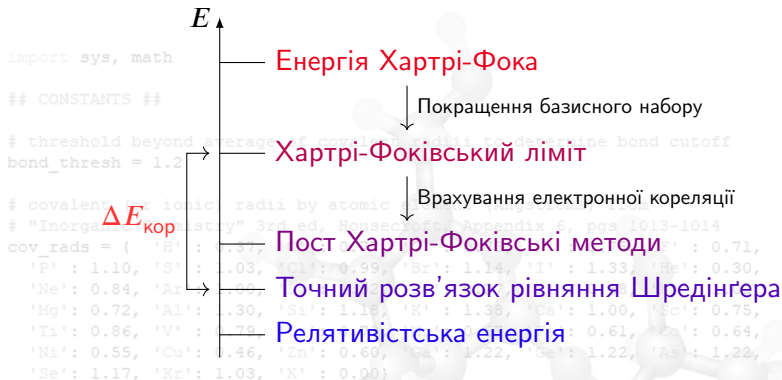
2. неповнота базисного набору функцій;
3. нехтування релятивістськими ефектами;

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:

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

# Типи кореляцій

```
import sys, math
```

## 1. Статична кореляція.

```
## CONSTANTS ##
```

Статична кореляція виникає, коли хвильову функцію неможливо описати одним детермінантом, наприклад, при наявності вироджених молекулярних орбіталей. Типовий випадок — гомолітичний розрив зв'язку в молекулі водню, де зв'язувальна та розпушувальна орбіталі стають виродженими. У таких випадках використовуються два детермінанти з рівними коефіцієнтами, і втрата енергії при використанні одного детермінанта є енергією статичної кореляції.

## 2. Динамічна кореляція.

```
'H': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'Be': 0.30,
'Ne': 0.64, 'Al': 1.00, 'Li': 1.02, 'B': 0.27, 'Na': 1.02,
'Mg': 0.72, 'Si': 1.30, 'S': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
'Ti': 0.77, 'V': 0.79, 'Cr': 0.74, '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,
```

Динамічна кореляція обумовлена кулонівським відштовхуванням електронів і завжди присутня у багатьох електронних системах. Вона описує рух електронів і вимагає додаткових детермінантів для точного опису електронної структури. Врахування цієї кореляції знижує загальну енергію системи.

# Динамічна 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, 'He': 0.31, 'Li': 0.35, 'Be': 0.35, 'B': 0.37, 'C': 0.71, 'N': 0.71, 'O': 0.71, 'F': 0.71, 'Ne': 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,  
'Ne': 0.73, 'Li': 1.30, 'Si': 1.11, 'C': 0.75, 'Sc': 1.00, 'Fe': 0.75,  
'Mg': 0.73, 'Al': 0.75, 'Zn': 0.75, 'Ga': 0.64, 'Co': 0.64,  
'Ni': 0.65, 'Cu': 0.66, 'Zn': 0.69, 'Se': 1.22, 'As': 1.22,  
'Sr': 1.12, 'Y': 1.12, 'Zr': 1.12, 'Nb': 1.12, 'Mo': 1.12, 'Tc': 1.12, 'Ru': 1.12, 'Rh': 1.12, 'Pd': 1.12, 'Ag': 1.12, 'Cd': 1.12, 'In': 1.12, 'Sn': 1.12, 'Sb': 1.12, 'Te': 1.12, 'I': 1.12, 'Xe': 1.12, 'Ba': 1.12, 'La': 1.12, 'Ce': 1.12, 'Pr': 1.12, 'Nd': 1.12, 'Pm': 1.12, 'Sm': 1.12, 'Eu': 1.12, 'Gd': 1.12, 'Tb': 1.12, 'Dy': 1.12, 'Ho': 1.12, 'Er': 1.12, 'Tm': 1.12, 'Yb': 1.12, 'Lu': 1.12, 'Hf': 1.12, 'Ta': 1.12, 'W': 1.12, 'Re': 1.12, 'Os': 1.12, 'Ir': 1.12, 'Pt': 1.12, 'Au': 1.12, 'Hg': 1.12, 'Tl': 1.12, 'Pb': 1.12, 'Bi': 1.12, 'Po': 1.12, 'At': 1.12, 'Rn': 1.12, 'Fr': 1.12, 'Ra': 1.12, 'Ac': 1.12, 'Th': 1.12, 'Pa': 1.12, 'U': 1.12, 'Np': 1.12, 'Pu': 1.12, 'Am': 1.12, 'Cm': 1.12, 'Bk': 1.12, 'Cf': 1.12, 'Es': 1.12, 'Fm': 1.12, 'Md': 1.12, 'No': 1.12, 'Lr': 1.12}
```

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

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

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

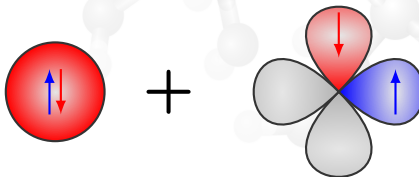
# Метод конфігураційної взаємодії

## Ідея методу

- Розв'язок рівнянь Хартрі-Фока для основного стану атома гелію дає двічі зайняту сферично-симетричну орбіталь ( $s$ -орбіталь), на якій розміщуються два  $\alpha$  та  $\beta$  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  $\Phi_0$  на відповідне число віртуальних спін-орбіталей. Одержані детермінанти називають збудженими і позначають як  $\Phi_k$ .  
Хвильова функція має вигляд:

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

$n$  — число детермінантів.

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

# Метод конфігураційної взаємодії

## Ідея методу

```
import sys, math
```

```
## У реальності електрони не просто «сидять» на своїх орбіталах. Вони постійно відчу-  
вають присутність одне одного й намагаються уникати надмірного наближення через  
# кулонівське відштовхування.
```

```
# c Метод Хартрі-Фока це ігнорує — він припускає, що кожен електрон рухається у сере-  
# дньому полі всіх інших.
```

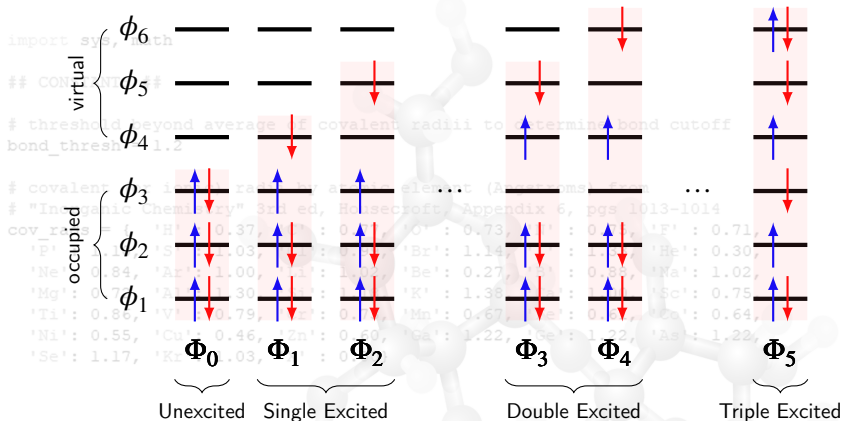
```
cov_loads = {'H': 0.37, 'C': 0.77, 'O': 0.73, 'N': 0.75, 'F': 0.71,  
'P': 1.10, 'S': 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I': 1.33, 'R': 0.30,
```

Щоб краще описати дійсну поведінку електронів, ми додаємо збуджені стани, в яких електрони тимчасово «перестрибують» на віртуальні орбіталі. Це не значить, що електрони насправді туди переходять — просто ми враховуємо можливість такого стану, щоб покращити опис основного стану.

Такі стани дозволяють електронам бути далі один від одного, і саме це — фізичний зміст кореляції руху електронів. У математичному сенсі ми комбінуємо (зважено додаємо) ці збуджені конфігурації до основної, і таким чином отримуємо точнішу хвильову функцію та меншу енергію системи.

# 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 ##
```

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

```
# 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, 'K' : 1.00, 'Sc' : 0.75,
'Ti' : 0.67, 'V' : 0.79, 'Cr' : 0.61, 'Co' : 0.64,
'Ni' : 0.55, 'Cu' : 0.49, 'Zn' : 0.49, 'Ga' : 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  $\Delta E$  і є енергією кореляції  $E_{\text{кор}}$ .

# Метод конфігураційної взаємодії

Як розв'язується задача?

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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

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

Застосовуючи варіаційний принцип, отримуємо набір рівнянь:

```
# "Inorganic Chemistry" 3rd ed, Housecroft, 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, 'B': 0.86,
              'Ne': 0.84, 'Ar': 0.98, 'Kr': 1.02, 'Xe': 1.08, 'Cs': 1.02,
              'Mg': 0.72, 'Al': 1.30, 'Si': 1.18, 'K': 1.38, 'Ca': 1.00, 'Sc': 0.75,
              'Ti': 0.86, 'V': 0.79, '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 }
```

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

Матричні елементи між основним і одноразово збудженими електронними конфігураціями дорівнюють нулю  $\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle = 0$  (теорема Бріллюена). Тобто, обраний одноразово збуджений детермінант стан не взаємодіє із основним станом.

# Зоопарк методів конфігураційної взаємодії

1. **CIS**, «S» означає «**Singles**» («**одинаки**»). У цьому варіанті враховуються тільки  $\Phi_0$  з Хартрі-Фока і його одноелектронні збудження  $\Phi_i^a$ . Природно, енергія основного стану при цьому не змінюється (теорема Бріллюена), але одноразово збуджені його версії дають оцінки для збуджених станів, адже один відносно одного визначники можуть бути багаторазово збудженими.
2. **CID**, додана «D» позначає «**Doubles**» («**подвійні**»). У цьому варіанті те у використовуються двоелектронні збудження  $\Phi_{ij}^{ab}$ , які змінюють енергію основного стану. Ну і дають деякі збудження на додачу.
3. **CISD** («**CI with Singles and Doubles**»). Дає як більш точний основний стан, так і збуджені.
4. **CISDT**, де «T» — це «**Triples**» («**потрійні**»). Тепер ще в компанію до CISD придуть потрійні збудження  $\Phi_{ijk}^{abc}$ .
5. 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

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

$$E = E_A + E_B.$$

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.

Справа в тому, що при розпаді молекули електрони продовжують бути збудженими, навіть якщо фрагменти віддаляються один від одного. Це означає, що взаємодії між електронами не розпадаються коректно, і це порушує принцип екстенсивності.

# 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 спин-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

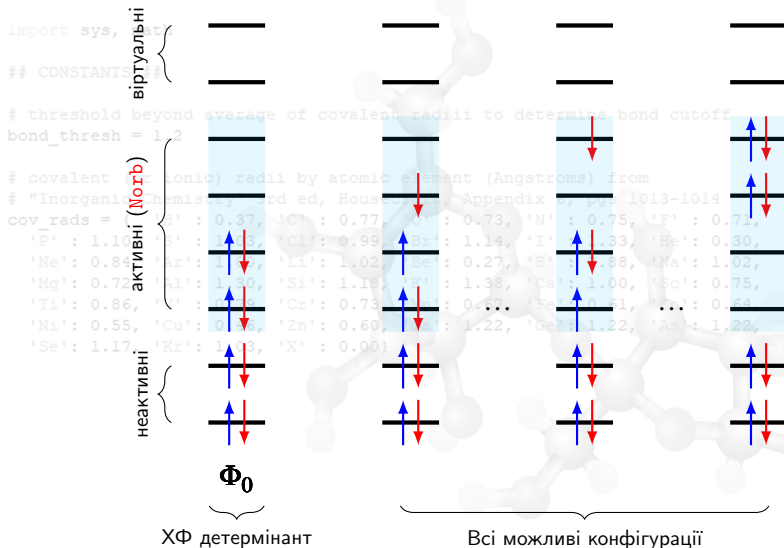
## MC SCF

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 SFC

```
import sys, math
```

```
## CONSTANTS ##
```

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.

```
# threshold beyond which SCF is terminated
# c
# cov
# 'P' : 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl': 0.99, 'Br': 1.14, 'I' : 1.33, 'He': 0.30,
# 'Ne': 0.84, 'Ar': 1.00, 'Kr': 1.03, 'Xe': 0.27, 'Rn': 0.88, 'Fe': 1.02,
# 'Co': 0.86, 'Ni': 0.83, 'Cu': 0.73, 'Zn': 0.61, 'Ga': 0.64,
# 'Se': 1.17, 'Kr': 1.03, 'X': 0.00
```

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

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

# Багатоконфігураційні методи

## MC SFC

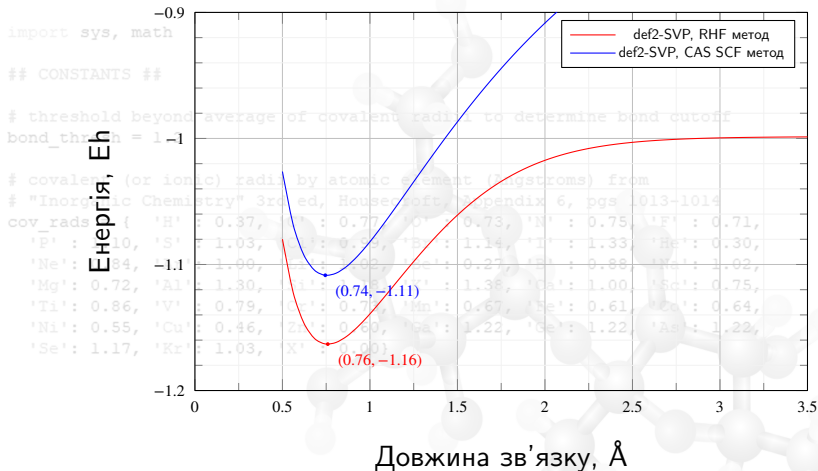
### Сканування геометрії молекули $H_2$ методом CASSCF

```
import sys, math

## CONSTANTS ##
! RHF SVP
bond_casscf = 1.2
%casscf
Nel 2 # The number of electrons
Norb 2 # The number of orbitals
Nroots 1 # The number of excited state(s). 1 for ground state
end
%paras
R= 0.5, 3.5, 25
end
cov_rad = 1.10, 'S' : 1.03, 'Cl' : 0.99, 'Br' : 1.14, 'I' : 1.33, 'He' : 0.30,
'Ne' : 0.34, 'Ar' : 1.00, 'Li' : 1.02, 'Be' : 0.27, 'B' : 0.88, 'Na' : 1.02,
'Mg' : 0.73, 'Al' : 1.30, 'Si' : 1.18, '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)
* 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  $\text{H}_2$ :  $E = 1.16 - 1 = 0.16 \text{ Eh}$ .



# Метод зв'язаних кластерів (Coupled Clusters, CC)

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

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.

Метод автоматично враховує, що електрони в різних частинах системи не впливають один на одного, якщо вони далеко із-за експоненційного спадання хвильових функцій з відстанню.

# 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.

# Розмірна екстенсивність енергії методів CI та CC

Якщо система складається з двох невзаємодіючих фрагментів (молекул)  $A$  і  $B$ , то повна хвильова функція методу пов'язаних кластерів є добутком функцій CC цих молекул:

$$|\Psi_{CC}\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = e^{\hat{T}_A + \hat{T}_B} |\Phi_0\rangle^A |\Phi_0\rangle^B = e^{\hat{T}_A} |\Phi_0\rangle^A e^{\hat{T}_B} |\Phi_0\rangle^B = |\Psi_{CC}\rangle^A |\Psi_{CC}\rangle^B,$$

а енергія дорівнює сумі енергій невзаємодіючих фрагментів.

Функція методу CI в цьому випадку має такий вигляд:

$$|\Psi_{CI}\rangle = (1 + \hat{C}_A + \hat{C}_B) |\Phi_0\rangle^A |\Phi_0\rangle^B,$$

і енергія не дорівнює сумі енергій невзаємодіючих фрагментів, що не взаємодіють.

# Діаграма Попла

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

