

# Программа дисциплины

## Методы теории многочастичных систем в современной квантовой химии

### Программу составил:

А.В. Олейниченко, канд. физ.-мат. наук

### Аннотация

Курс позволяет научиться самостоятельно проводить неэмпирическое моделирование структуры молекул в электронных состояниях, волновые функции которых являются существенно многоконфигурационными, а также самостоятельно получать рабочие уравнения основных современных методов квантовой химии, оценивать вычислительную сложность реализующих их алгоритмов, понимать возможности и границы применимости обсуждаемых в курсе моделей электронной структуры, а также правильно интерпретировать результаты расчетов с их применением. В результате освоения курса обучающиеся овладеют различными методами расчета электронных волновых функций молекул в основном и возбужденных электронных состояниях, базирующимися на представлении в виде разложения по базису детерминантов Слейтера, ознакомятся с областью применимости каждого метода, получат навыки работы с формализмами эффективных операторов, вторичного квантования и диаграммной техникой для вывода рабочих уравнений методов теории многоэлектронных систем.

### Цель дисциплины

По результатам курса обучающиеся должны уметь самостоятельно проводить неэмпирическое моделирование структуры молекул в электронных состояниях, волновые функции которых являются существенно многоконфигурационными. Обучающиеся должны уметь получать рабочие уравнения основных современных методов квантовой химии, оценивать вычислительную сложность реализующих их алгоритмов, понимать возможности и границы применимости обсуждаемых в курсе моделей электронной структуры, а также правильно интерпретировать результаты расчетов с их применением.

### Задачи дисциплины

Ознакомление обучающихся с различными методами расчета электронных волновых функций молекул в основном и возбужденных электронных состояниях, базирующимися на представлении в виде разложения по базису детерминантов Слейтера. Выработка понимания преимуществ, недостатков и области применимости каждого метода. Выработка навыков работы с формализмами эффективных операторов, вторичного квантования и диаграммной техникой для вывода рабочих уравнений методов теории многоэлектронных систем.

### Содержание дисциплины

1. Основные методы учёта динамической корреляции электронов для одномерного модельного пространства

Гамильтониан многоэлектронной системы. Электронное уравнение Шредингера. Базовые подходы к решению электронного уравнения Шредингера: вариационный принцип и теория возмущений. Детерминанты Слейтера. Правила Слейтера для вычисления матричных элементов. Метод Хартри-Фока, его достоинства и недостатки. Электронная корреляция.

Многочастичная теория возмущений Меллера-Плессе для одномерного модельного пространства. Выбор невозмущенного гамильтониана и формула для поправки к энергии второго порядка (MP2). Преобразование молекулярных интегралов от базиса атомных орбиталей к базису молекулярных спин-орбиталей. Спин-ограниченная версия метода MP2. Область применимости метода MP2, достоинства и недостатки. Поправки к энергии более высоких порядков.

Метод конфигурационного взаимодействия для одномерного модельного пространства. Модели DCI и CISD. Размерная согласованность. Модельная задача про энергию корреляции и

диссоциацию пары молекул водорода в модели DCI. Поправка Дэвидсона.  
Применение программы Orca для расчета потенциальных кривых небольших молекул методами MP2 и CISD. Демонстрация области применимости этих методов.

## 2. Многомерные модельные пространства и многоконфигурационные вариационные методы

Многоконфигурационный метод самосогласованного поля (MCSCF). Активное пространство орбиталей. Версия метода для полного активного пространства (CASSCF). Рабочие уравнения метода, подходы к оптимизации орбиталей и коэффициентов разложения многоэлектронной волновой функции по детерминантам. Область применимости метода CASSCF, его достоинства и недостатки. Понятие о методе RASSCF.

Многомерные модельные пространства. Метод конфигурационного взаимодействия для многомерных модельных пространств (MR-CI). Расчёт возбуждённых состояний молекул и их свойств методом MR-CI. Проблемы метода MR-CI.

Практическое занятие. Расчет потенциальных кривых низколежащих электронных состояний двухатомной молекулы методами CASSCF и MR-CI в программе Orca. Симметрия электронных состояний атома и двухатомной молекулы.

## 3. Формализм вторичного квантования и диаграммная техника

Формализм вторичного квантования. Операторы рождения и уничтожения, их коммутационные соотношения. Нормальное упорядочение и свёртка операторов вторичного квантования. Теорема Вика. Квантовомеханические операторы в представлении вторичного квантования.

Физический вакуум. Перенормировка. Операторы рождения и уничтожения квазичастиц. Диаграммная техника для представления вторично-квантованных операторов. Диаграммное представление гамильтониана.

Теорема Вика и нормально-упорядоченное произведение квантовомеханических операторов в представлении вторичного квантования. Использование диаграммной техники для вычисления сверток операторов. Диаграммы Гугенгольца-Брандова.

Вывод выражений для матричных элементов многоэлектронного гамильтониана с помощью вторичного квантования и диаграммной техники.

## 4. Формализм эффективных операторов

Формализм квантовомеханических эффективных операторов. Модельное пространство, проектор на модельное пространство. Волновые операторы. Эффективный гамильтониан. Эффективные гамильтонианы Блоха и де Клуазо. Уравнение Блоха. Эффективные операторы свойств.

Формальная теория возмущений для эффективных операторов. Уравнение Линдгрена. Частный случай одномерного модельного пространства. Диаграммное представление рядов теории возмущений. Размерная согласованность энергий в теории возмущений.

## 5. Метод связанных кластеров

Экспоненциальная форма волнового оператора. Теорема Фридрихса о связанных диаграммах. Метод связанных кластеров для одномерного модельного пространства.

Вывод рабочих уравнений метода связанных кластеров и формулы для энергии в модели CCD. Вычислительная сложность метода связанных кластеров. Формула для энергии корреляции в модели CCSD, общая структура рабочих уравнений метода CCSD.

Пертурбативная оценка вкладов амплитуд трехкратных возбуждений в рамках модели CCSD(T). Достоинства и недостатки метода связанных кластеров.