

**релятивистский метод связанных кластеров  
в пространстве фока  
и моделирование электронных возбуждений  
в соединениях тяжелых элементов**

**А Зайцевский**

**НИЦ КИ - ПИЯФ  
МГУ**

02.11.2023, Skolkovo

## о чем

релятивистский метод связанных кластеров в пространстве Фока  
(Fock space relativistic coupled clusters, FS RCC):

технология моделирования из первых принципов

электронных переходов  
в молекулах / кластерах  
включающих тяжелые атомы

– (СТЕР) →

локальных  
электронных возбуждений  
в твердом теле

– специфика проблемы:

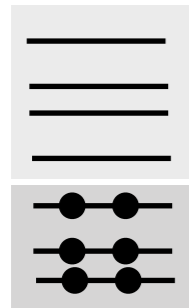
бессмысленность нерелятивистского рассмотрения  
огромная роль электронно-электронных корреляций  
плотность электронного спектра

– основы технологии

– а где FS RCC были раньше?

– что получается и каковы перспективы

# кластерное приближение



независимые  
частицы в  
среднем поле  
 $\Phi_{\text{HF}}$   
(вакуум Ферми)

"рассеяние  
электронов на  
электронах"  
 $\Omega$

коррелированная  
система  
электронов  
 $\Psi = \Omega\Phi_{\text{HF}}$

амплитуды сложных процессов рассеяния  $\bar{e} / \bar{e}$ , не определяемые непосредственно:  
~ произведения амплитуд более простых процессов

Coester Kümmel 1960

экспоненциальный  
волновой оператор

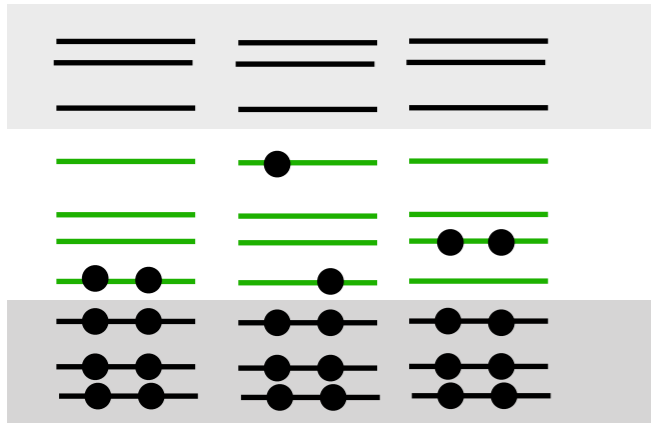
$$\Omega = e^T,$$

кластерный оператор -  
линейная комбинация операторов возбуждений  
 $T = T_1 + T_2$  ( $T = T_1 + T_2 + T_3 \text{ etc}$ )

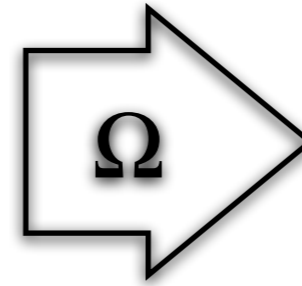
$$T = \text{[diagram 1]} + \text{[diagram 2]} \quad \Omega = \text{[diagram 1]} + \text{[diagram 2]} + \frac{1}{2} \text{[diagram 3]} + \frac{1}{2} \text{[diagram 4]} + \dots$$

# релятивистский метод связанных кластеров в пространстве Фока (FS RCC)

## модельное пространство (CAS)



модельные  
волновые  
функции  
 $\tilde{\Psi}_\mu \in \text{CAS}$



волновые  
функции  
 $\Psi_\mu = \Omega \tilde{\Psi}_\mu$

(могут быть и "активные" дырки)

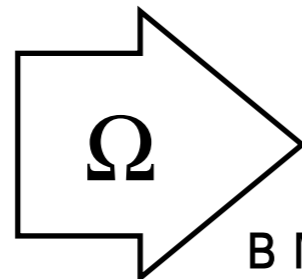
Lindgren 1978

нормально  
упорядоченная  
экспонента

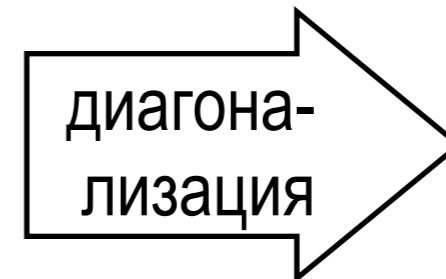
$$\Omega = \{e^T\}, \quad T = T_1^{(0)} + T_1^{(1)} + T_2^{(0)} + T_2^{(1)} + T_2^{(2)} + \dots$$

разумное приближение, только если амплитуды невелики

релятивистский  
гамильтониан  
 $H$



эффективный  
гамильтониан  $\tilde{H}$   
в модельном пространстве



электронные  
энергии  
модельные  
волновые функции  
 $\tilde{\Psi}_\mu$

# релятивистский метод связанных кластеров в пространстве Фока (FS RCC): что такое $H$ ?

популярные модели

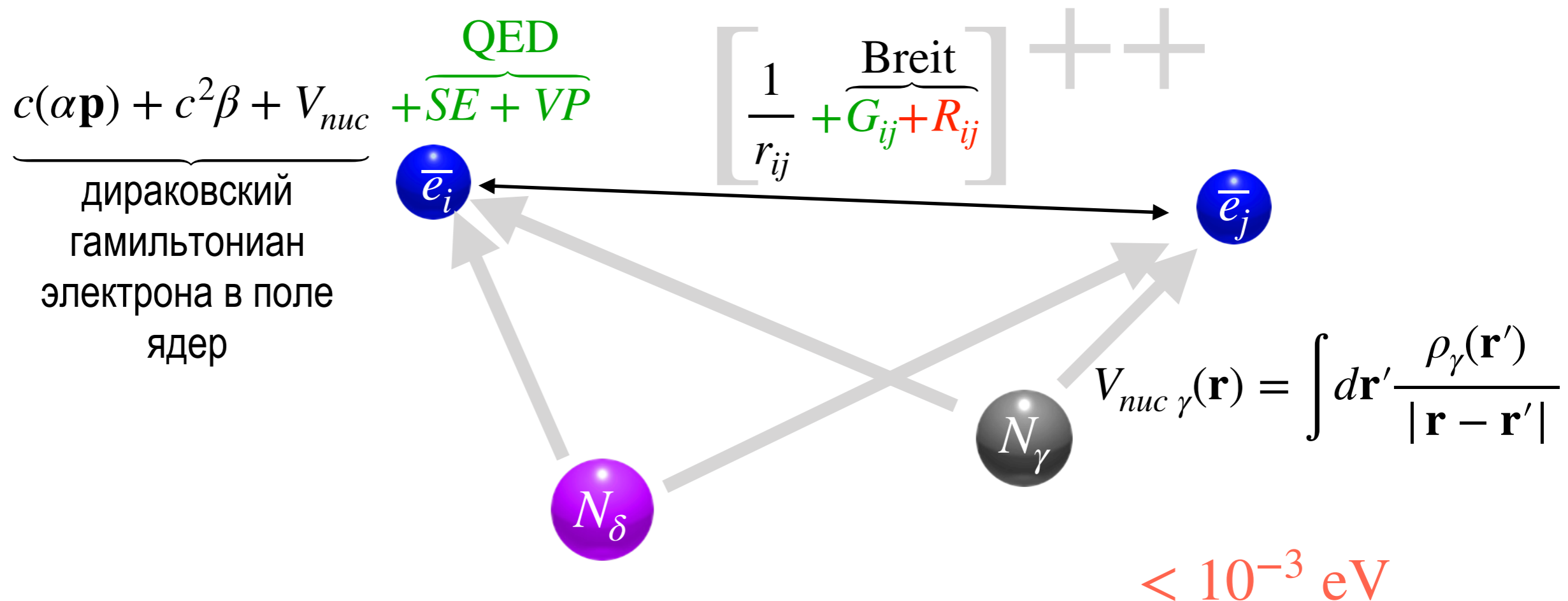
- Дирака - Кулона
- полулокальные релятивистские ECP

актиниды:

ошибка для энергий  
электронных переходов  
 $\sim 10^{-1}$  eV

модельный потенциал  
Шабаева с  
соавт.

модель Дирака - Кулона - Брейта (Гонта) [NPA] + QED (DCG+QED)

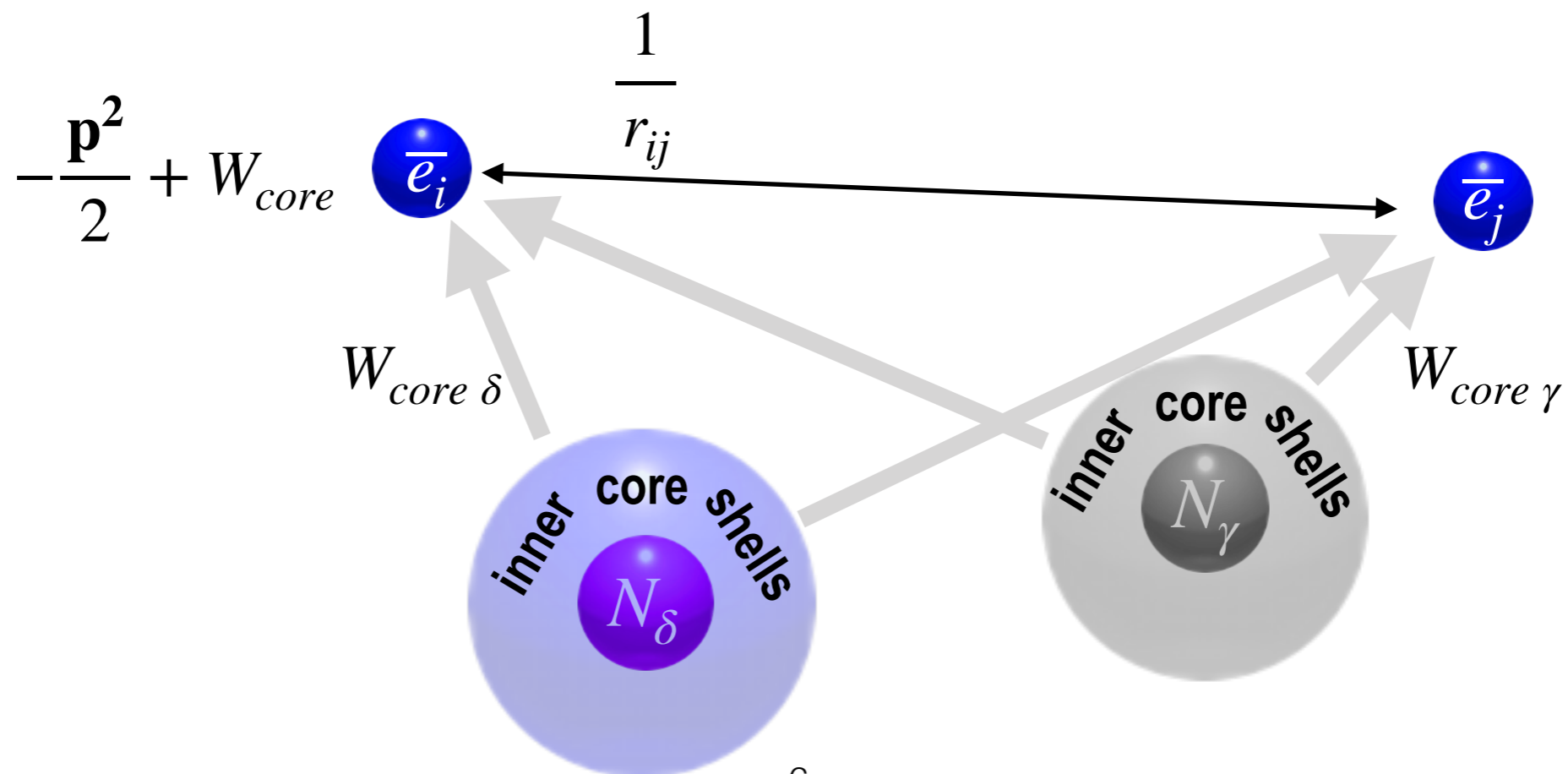


# релятивистский метод связанных кластеров в пространстве Фока (FS RCC): что такое $H$ ?

## модель обобщенных (гатчинских) псевдопотенциалов (GRPP)

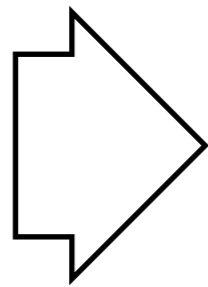
- состояния подсистемы валентных и субвалентных / "внешних остовных" электронов
- "нерелятивистские" электроны в сложно устроенном поле
- релятивистские эффекты (включая Брейта) и КЭД имитируются одночастичными  $W_{core}$
- $W_{core}$  нелокальны, удаляемых оболочек мало (28  $\bar{e}$  для актинидов)

$$\sim 10^{-2} \text{ eV}$$



# релятивистский метод связанных кластеров в пространстве Фока (FS RCC): амплитудные уравнения

**размерная согласованность:**  
физически разумное поведение результатов при фрагментации системы



**"валентная универсальность"**  
:  
одновременно решаются задачи для меньшего числа активных (квази)частиц

	степень
$T^{(0)} = \mathcal{F}^{(0)}(H, T^{(0)})$	4

$\downarrow T^{(0)}$

$T^{(1)} = \mathcal{F}^{(1)}(H, T^{(0)}, T^{(1)})$	2
--	---

$\downarrow T^{(0)}, T^{(1)}$

$T^{(2)} = \mathcal{F}^{(2)}(H, T^{(0)}, T^{(1)}, T^{(2)})$	2
---	---

...

**в принципе решений великое множество, имеют смысл только с амплитудами  $\ll 1$**

**- хорошо, если найдется хоть одно**

# релятивистский метод связанных кластеров в пространстве Фока (FS RCC): амплитудные уравнения - способы решения

## итерациями "as is" (схема Якоби)

- когда работает - хорошая физическая модель
- неустойчива, кроме состояний типа  $0h1p$ ,  $1h0p$ ,  $1h1p$  ("вторгающие состояния")

$$T^{(0)} = \mathcal{F}^{(0)}(H, T^{(0)}) \quad 4$$

$$T^{(1)} = \mathcal{F}^{(1)}(H, T^{(0)}, T^{(1)}) \quad 2$$

$$T^{(2)} = \mathcal{F}^{(2)}(H, T^{(0)}, T^{(1)}, T^{(2)}) \quad 2$$

## квадратные уравнения $\implies$ уравнения на собственные значения

*Sinha et al CPL 154 544 (1989) Meissner JCP 108 9227 (1998)*

- решения получаются **всегда**
- **дорого**, полностью релятивистские реализации неизвестны до сих пор
- умеренные амплитуды несовместимы с непрерывностью потенциальных поверхностей

## выход - изменение постановки задачи: снижение требований к $\tilde{H}$ и $\Omega$ : наряду с "хорошими" - буферные модельные состояния

- решаем уравнения с искаженной правой частью ("сдвиг знаменателей")
- экстраполируем к нулевому искажению то, что относится к "хорошим" модельным состояниям

*Eliav et al JCP 122 224113 (2005), Zaitsevskii Eliav IJQC 118 e25772 (2018)*

## или

- переформулируем задачу так, чтобы "хорошие" состояния остались невредимы при искажениях (теория промежуточных гамильтонианов)

*Landau et al Adv. Quantum Chem 39 171 (2001), Zaitsevskii et al IJQC 123 e27077 (2023)*

- широкая область применения
- экономичность
- релятивистская реализация (код **expT**)



# релятивистский метод связанных кластеров в пространстве Фока (FS RCC): свойства первого порядка

$$D_{\mu\nu} = \langle \Psi_\mu | D | \Psi_\nu \rangle N_\mu^{-1} N_\nu^{-1} = \langle \widetilde{\Psi}_\mu | \Omega^\dagger D \Omega | \widetilde{\Psi}_\nu \rangle N_\mu^{-1} N_\nu^{-1}$$

(квази)бесконечный ряд по степеням  $T$

$$D : \quad H(\mathcal{E}) = H(0) + D \cdot \mathcal{E}$$

средние значения:

расчет в конечном поле

$$\begin{array}{cc} \frac{\Delta \mathcal{E}}{2} & \frac{\Delta \mathcal{E}}{2} \\ \longleftarrow & \longrightarrow \end{array}$$

$$D_{\mu\mu}(r) \approx \frac{E_i \left( r, \frac{\Delta \mathcal{E}}{2} \right) - E_i \left( r, -\frac{\Delta \mathcal{E}}{2} \right)}{\Delta \mathcal{E}}$$

# релятивистский метод связанных кластеров в пространстве Фока (FS RCC): свойства первого порядка

переходные свойства (недиагональные матричные элементы)

$$\left| \langle \Psi_\mu | D | \Psi_\nu \rangle \right|^2 = \left| \langle \tilde{\Psi}_\mu | \tilde{D} | \tilde{\Psi}_\nu \rangle \right|^2$$

эффективный оператор свойства

$$\tilde{D} = (P\Omega^\dagger\Omega P)_{Cl}^{-1} (\Omega^\dagger D \Omega)_{Cl}$$

"аналитический"  
подход  
( $\Lambda$ -уравнения)

"точно"

дорого

отдельно для каждой  
пары состояний

техника конечного  
поля

приближенно

часто недешево

для всех пар  
состояний сразу

замена рядов  
конечными суммами

приближенно

$\mathcal{O}(T^2)$ : почти даром

для всех пар  
состояний сразу

## программная реализация: код expT (НИЦ КИ - ПИЯФ)

Oleynichenko Zaitsevskii Eliav, *Commun. Comput. Inf. Sci.*, **1331**, 375-386 (2020)

<http://www.qchem.pnpi.spb.ru/expT>

<https://github.com/aoleynichenko/EXP-T>

✓ FS RCC (CCSD, **CCSDT-1,2,3, CCSDT**)

✓ до **3 электронов** на открытой оболочке

✓ динамический сдвиг энергетических знаменателей и **паде-экстраполяция к нулевому сдвигу**

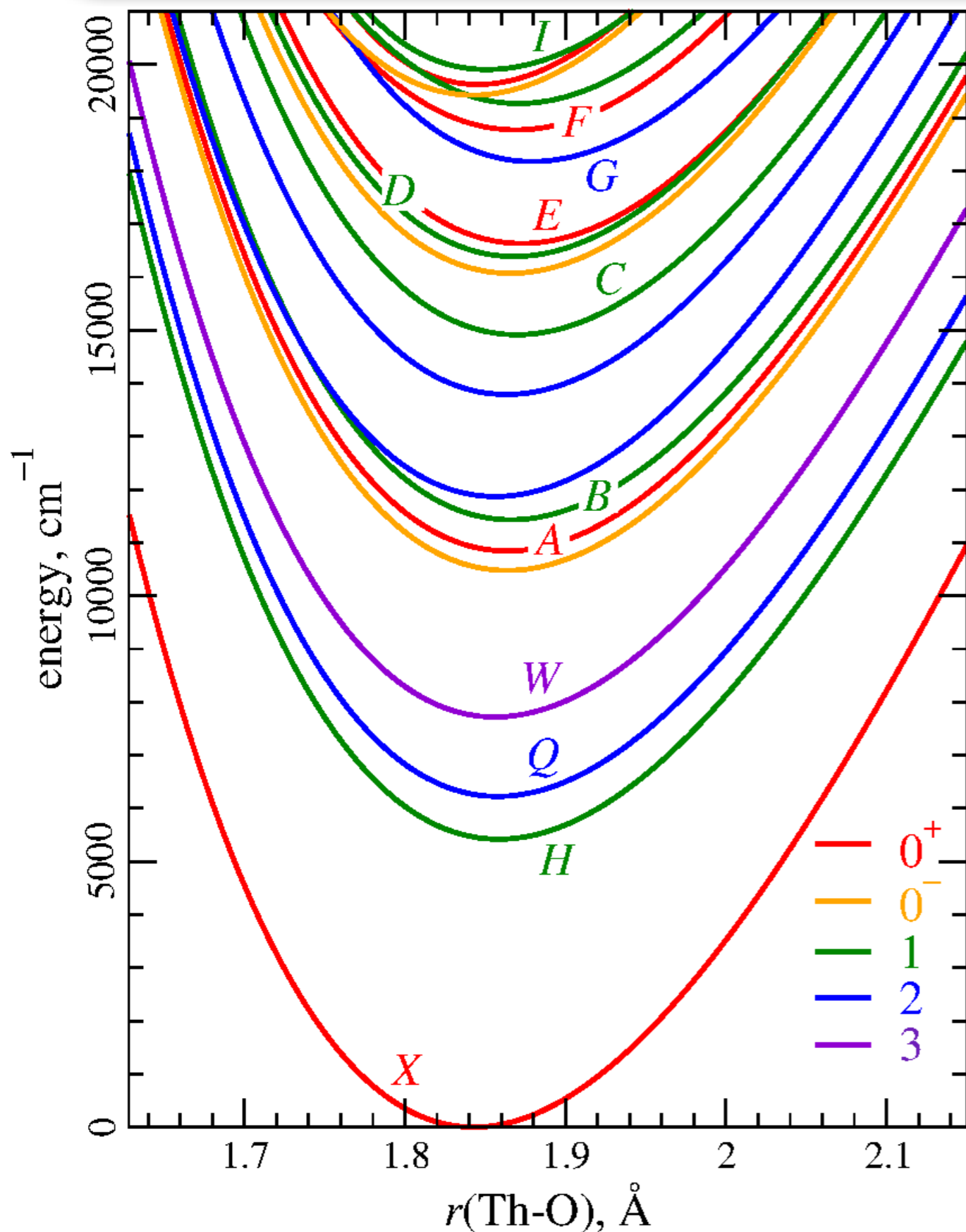
✓ промежуточные гамильтонианы **с неполными главными модельными пространствами** (то есть для молекулярных/кластерных расчетов)

✓ **переходные свойства** - конечно-разностный метод и приближение второго порядка по амплитудам,

✓ аппарат **перехода от схемы связи "с"** по Хунду (релятивистские адиабатические состояния) к **схеме связи "а"** (состояния нерелятивистской симметрии - спин-орбитальные взаимодействия = то, для чего строят модели спектроскописты)

✓ расширяемый/дополняемый код (**Lego**)

# FS RCCSD: расчет энергий как функций координат ядер - ThO

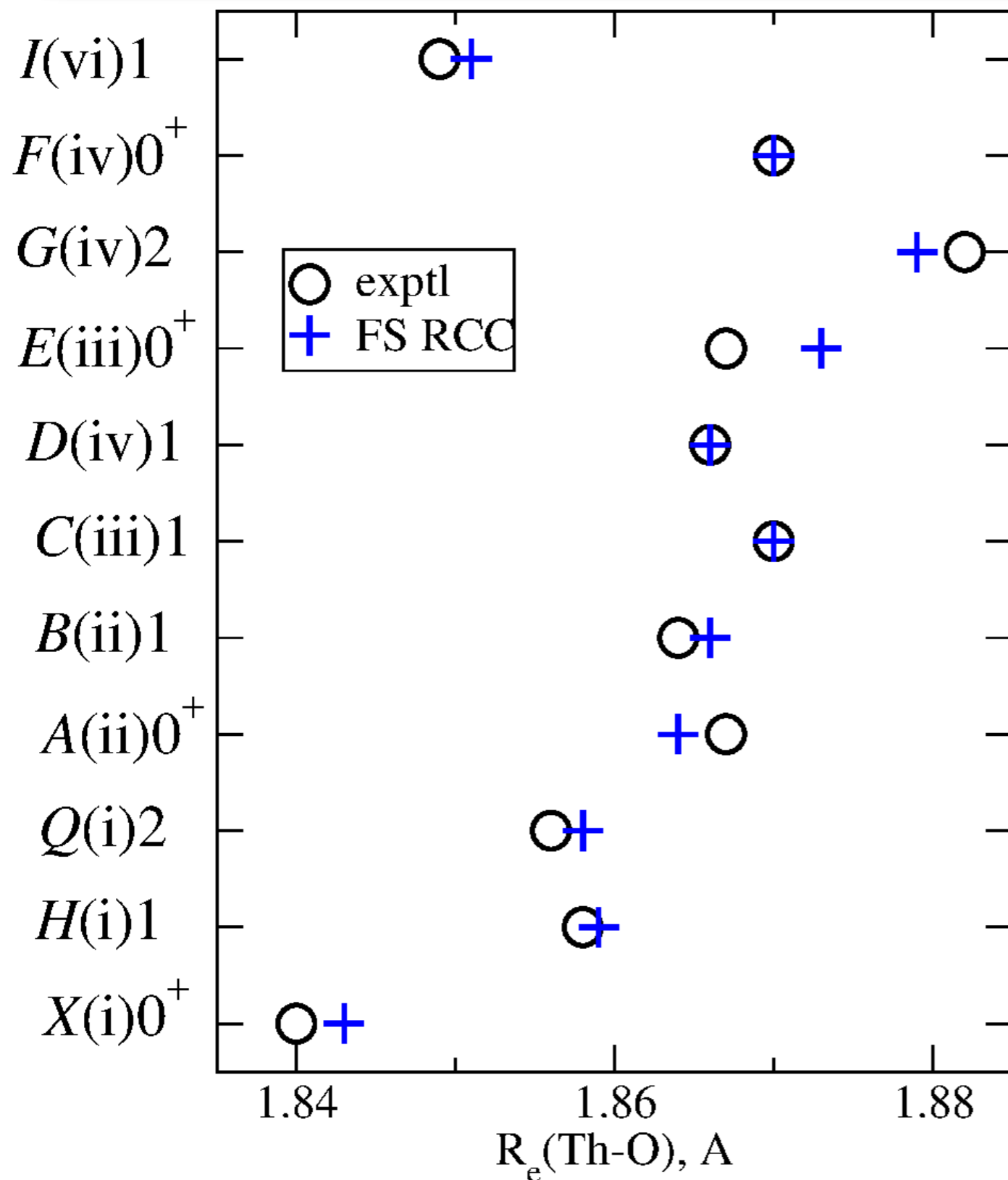


адиабатические энергии  
переходов ( $\Delta T_e$ )  
для  $T_e \leq 20\,000\text{ cm}^{-1}$ :  
погрешности  $100\text{-}400\text{ cm}^{-1}$   
всегда меньше половины  
колебательного кванта  $\omega_e$



**уверенное отнесение  
спектральных полос**

# FS RCCSD: расчет энергий как функций координат ядер - ThO изменение длины связи при электронном возбуждени



$\omega_e$   
обычно эксп.  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$

точность достаточно для  
определения возможности  
организации  
квазизамкнутого  
оптического цикла

**"laser coolability" ?**

# FS RCCSD: значения перманентного дипольного момента ThO

состояние	$\nu$	эксперимент	FS RCC
$X0^+$	0	$2.78 \pm 0.01^*$	2.75
$H1$	0	$4.098 \pm 0.003^{**}$	4.13
		$4.24 \pm 0.15^\dagger$	
		$4.25 \pm 0.02^{\dagger\dagger}$	
$Q2$	0	$4.07 \pm 0.06^\times$	4.04
$C1$	0	$2.60 \pm 0.04^\times$	2.52
$E0^+$	1	$3.53 \pm 0.01^*$	3.45

\* Wang (...Heaven) JCP **134**, 031102 (2011)

\*\* Hess, PhD (2014)

$\dagger$  Vutna (... DeMille) PRA 84, 034502(2011)

$\dagger\dagger$  Kokkin (...DeMille) PRA 91, 042508 (2015)

$\times$  Wu (...DeMille) New J. Phys., vol. 22, p. 023013, 2020

# FS RCCSD - дипольные моменты переходов: радиационные времена жизни возбужденных состояний ThO

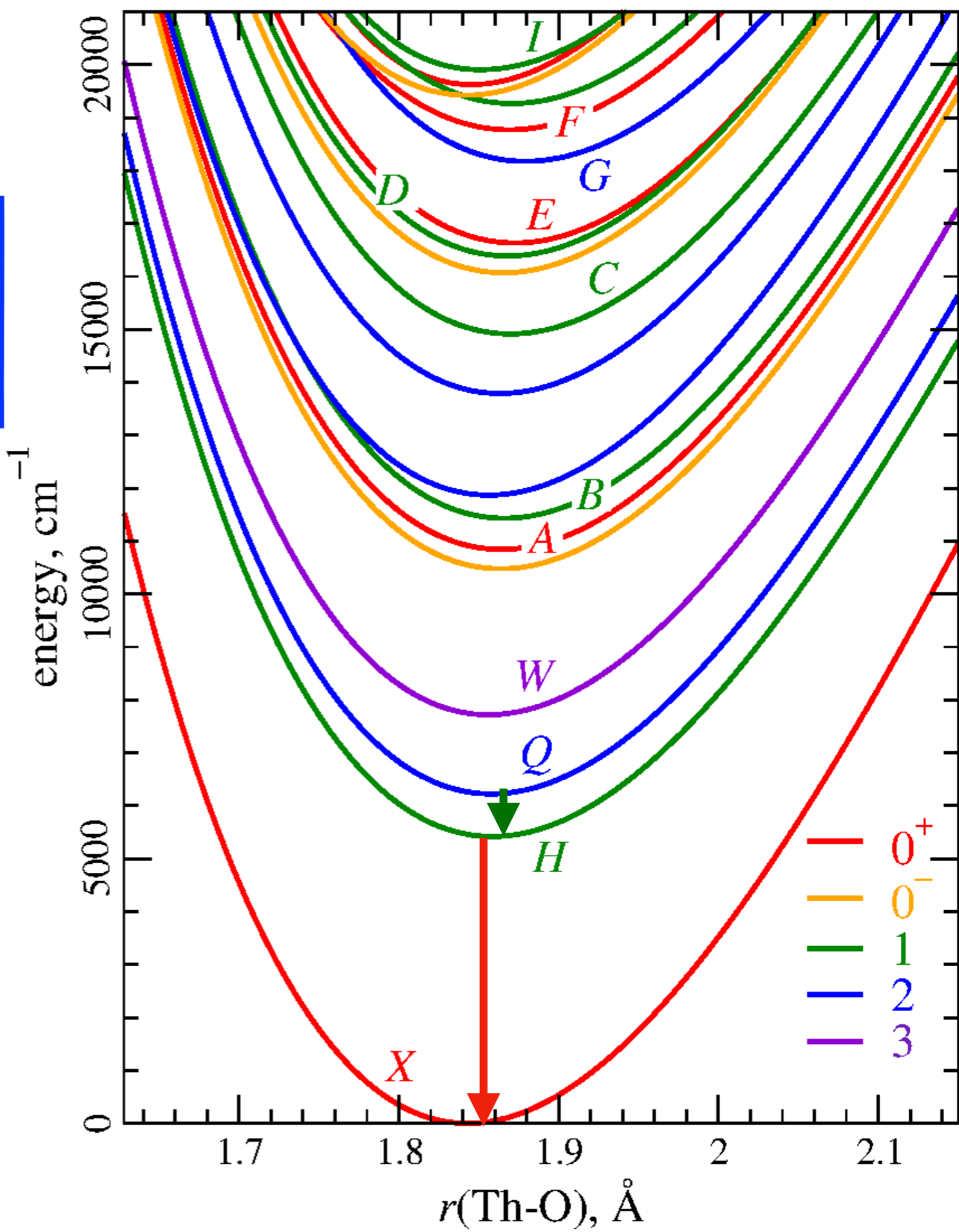
Zaitsevskii et al., *Mol. Phys.*, e2236246 (2023)

exptl                      **FS   RCC**

<b>H1</b>	4.2±0.5 ms *	<b>3.8 ms</b>
<b>Q2</b>	> 62 ms ×	<b>177 ms</b>

<b>C1</b>	> 480 ns †	
	468±30 ns ††	<b>400 ns</b>
→ <b>Q2</b>	5.4±1.3 μs ×	<b>5.5 μs</b>
<b>I1</b>	115±4 ns ††	<b>141 ns</b>
→ <b>H1</b>	2.3 μs ††	<b>2.4 μs</b>
→ <b>Q2</b>	3.8 μs ††	<b>3.4 μs</b>

\* Ang (...DeMille, Doyle) *PRA* **106**, 022808, (2022)  
 × Wu (...DeMille) *New J. Phys.* **22**, 023013 (2020)  
 † Hutzler (... DeMille, Doyle) *PCCP* **13**, 18976 (2011)  
 †† Kokkin (...DeMille) *PRA* **90**, 062503 (2014)



# FS RCCSD - дипольные моменты переходов: радиационные времена жизни возбужденных состояний ThO

Zaitsevskii et al., *Mol. Phys.*, e2236246 (2023)

exptl                      **FS   RCC**

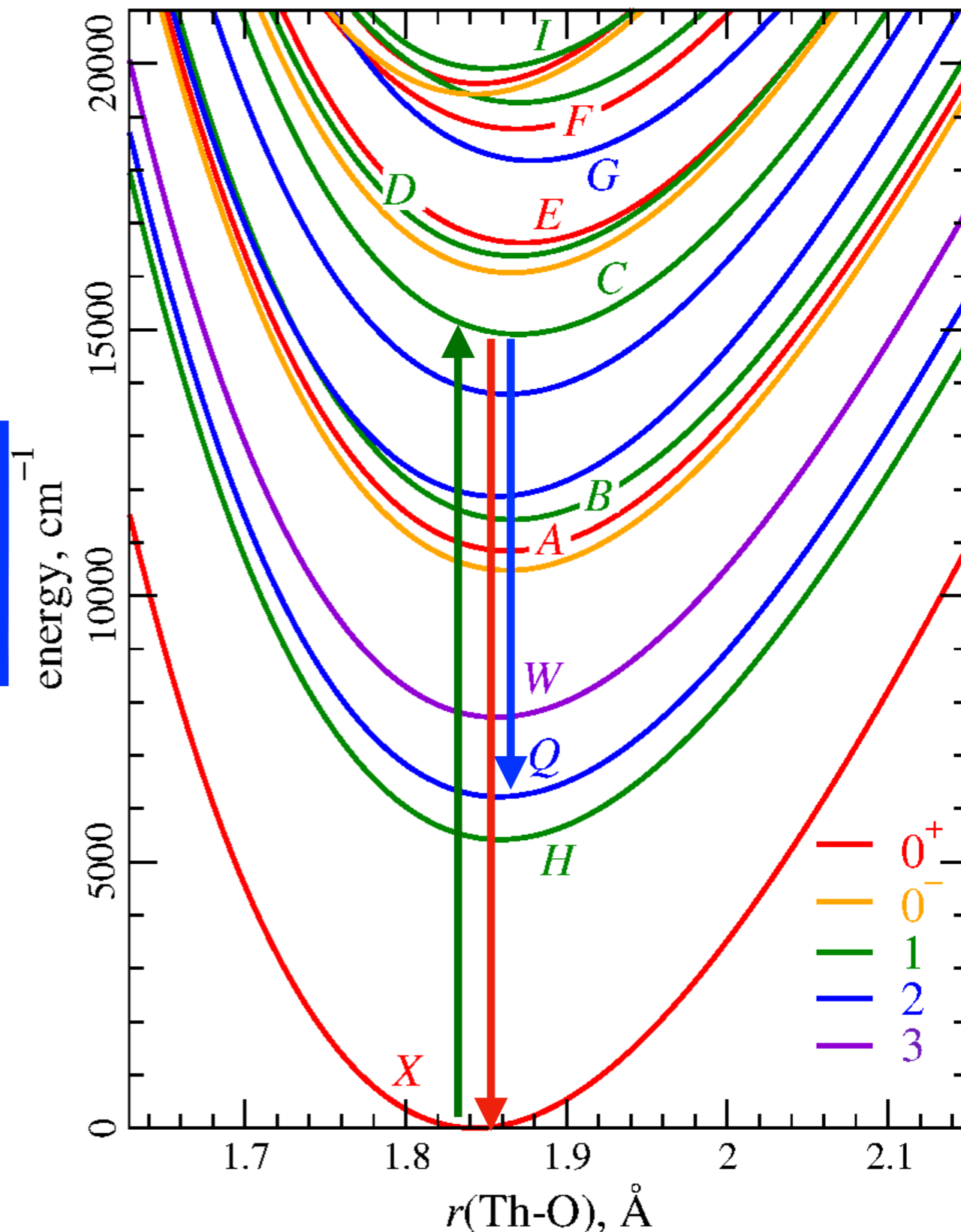
<b>H1</b>	$4.2 \pm 0.5$ ms *	<b>3.8 ms</b>
<b>Q2</b>	$> 62$ ms ×	<b>177 ms</b>
<b>C1</b>	$> 480$ ns †	
	$468 \pm 30$ ns ††	<b>400 ns</b>
→ <b>Q2</b>	$5.4 \pm 1.3$ μs ×	<b>5.5 μs</b>
<b>I1</b>	$115 \pm 4$ ns ††	<b>141 ns</b>
→ <b>H1</b>	$2.3$ μs ††	<b>2.4 μs</b>
→ <b>Q2</b>	$3.8$ μs ††	<b>3.4 μs</b>

\* Ang (...DeMille, Doyle) *PRA* **106**, 022808, (2022)

× Wu (...DeMille) *New J. Phys.* **22**, 023013 (2020)

† Hutzler (... DeMille, Doyle) *PCCP* **13**, 18976 (2011)

†† Kokkin (...DeMille) *PRA* **90**, 062503 (2014)





# FS RCCSD - дипольные моменты переходов: радиационные времена жизни возбужденных состояний ThO

Zaitsevskii et al., *Mol. Phys.*, e2236246 (2023)

exptl                      **FS   RCC**

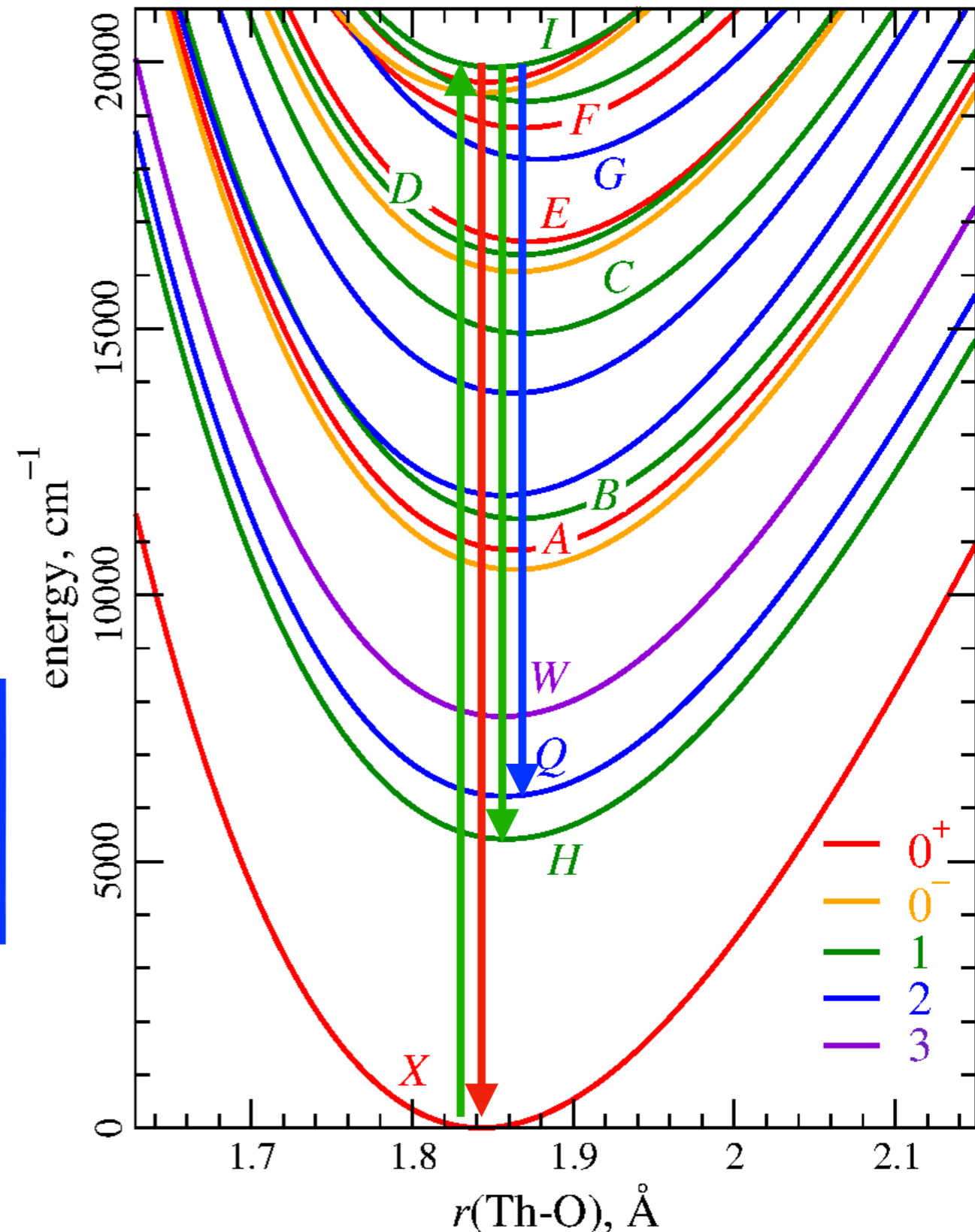
<b>H1</b>	$4.2 \pm 0.5$ ms *	<b>3.8 ms</b>
<b>Q2</b>	$> 62$ ms ×	<b>177 ms</b>
<b>C1</b>	$> 480$ ns †	
	$468 \pm 30$ ns ††	<b>400 ns</b>
→ <b>Q2</b>	$5.4 \pm 1.3$ μs ×	<b>5.5 μs</b>
<b>I1</b>	$115 \pm 4$ ns ††	<b>141 ns</b>
→ <b>H1</b>	$2.3$ μs ††	<b>2.4 μs</b>
→ <b>Q2</b>	$3.8$ μs ††	<b>3.4 μs</b>

\* Ang (...DeMille, Doyle) *PRA* **106**, 022808, (2022)

× Wu (...DeMille) *New J. Phys.* **22**, 023013 (2020)

† Hutzler (... DeMille, Doyle) *PCCP* **13**, 18976 (2011)

†† Kokkin (...DeMille) *PRA* **90**, 062503 (2014)

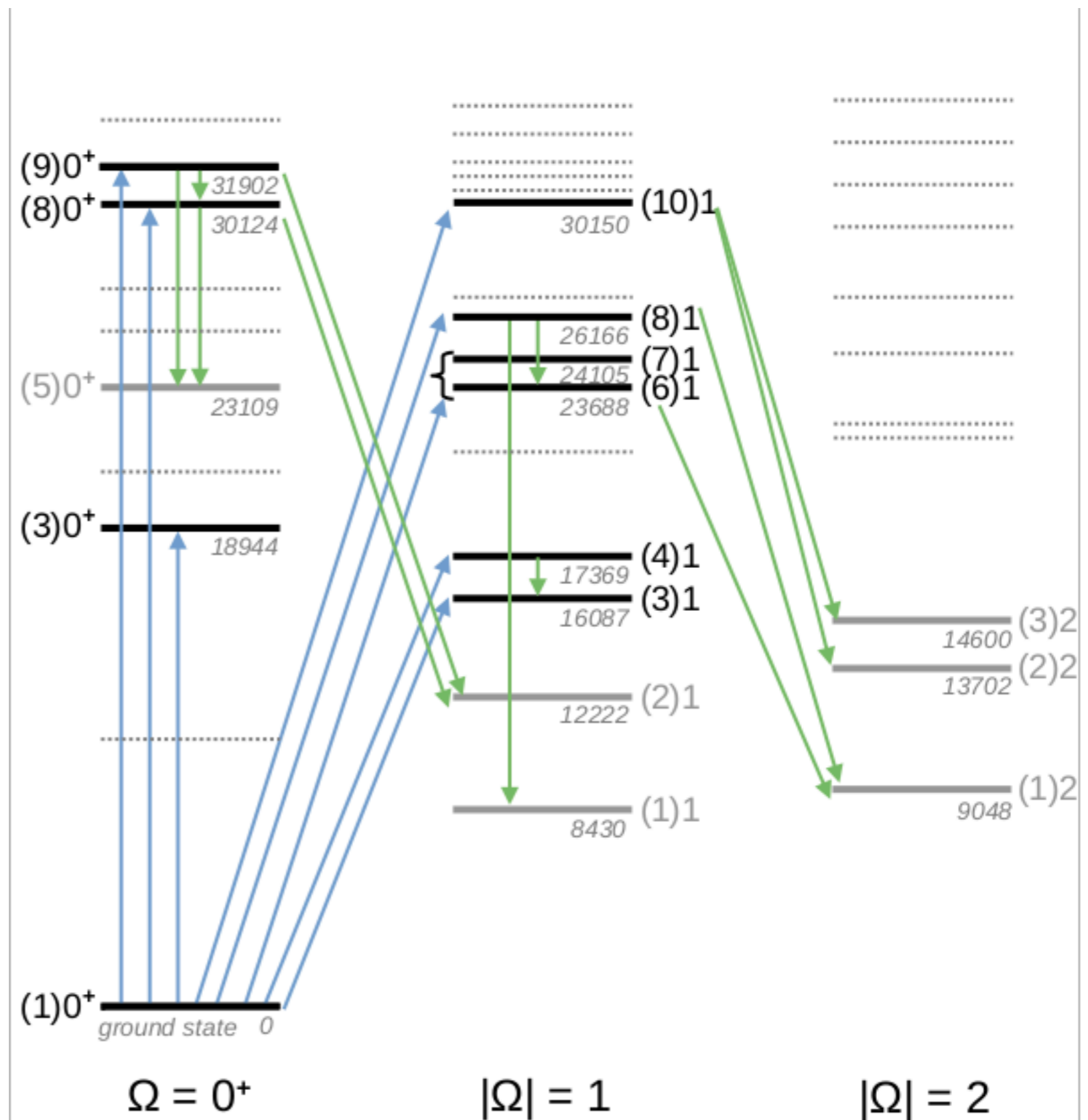


# FS RCCSD - полный анализ спектра молекулы AcF до 35 000 $\text{cm}^{-1}$

Skripnikov et al.,  
*J Chem Phys* **159** 124301 (2023)

- ✓ потенциальные кривые
- ✓ молекулярные постоянные
- ✓ вероятности переходов
- ✓ коэффициенты ветвления
- ✓ радиационные времена жизни

*исчерпывающая информация для постановки экспериментов по поиску "новой физики"*



# FS RCCSD - приложения: прогнозирование спектров и поиск квазизамкнутых оптических циклов для охлаждения

**AcOH<sup>+</sup>:**

**потенциально лазерно-охлаждаемый линейный молекулярный ион для поиска "новой физики"**

*Oleynichenko et al Phys Rev A* **105**, 022825 (2022)

**(1) 3/2 → X(1) 1/2**

**( $v'_1 v'_2 v'_3$ ) → ( $v''_1 v''_2 v''_3$ )      вероятность**

**(0 0 0) → (0 0 0)      0.8892**

**(0 0 0) → (1 0 0)      0.1058**

**(0 0 0) → (2 0 0)      0.0049**

$$\sum_{v''=0}^2$$

**0.9999**

**RaOH** Isaev et al *J Phys B* **50** 225101 (2017)

**RaCl** Isaev et al *JQSRT* **269** 107649 (2021)

**RaF** Zaitsevskii et al *J Chem Phys* **156** 044306 (2022)

# FS RCCSD - приложения: прогнозирование спектров и поиск квазизамкнутых оптических циклов для охлаждения

поиск лазерно-охлаждаемых  
заряженных комплексов

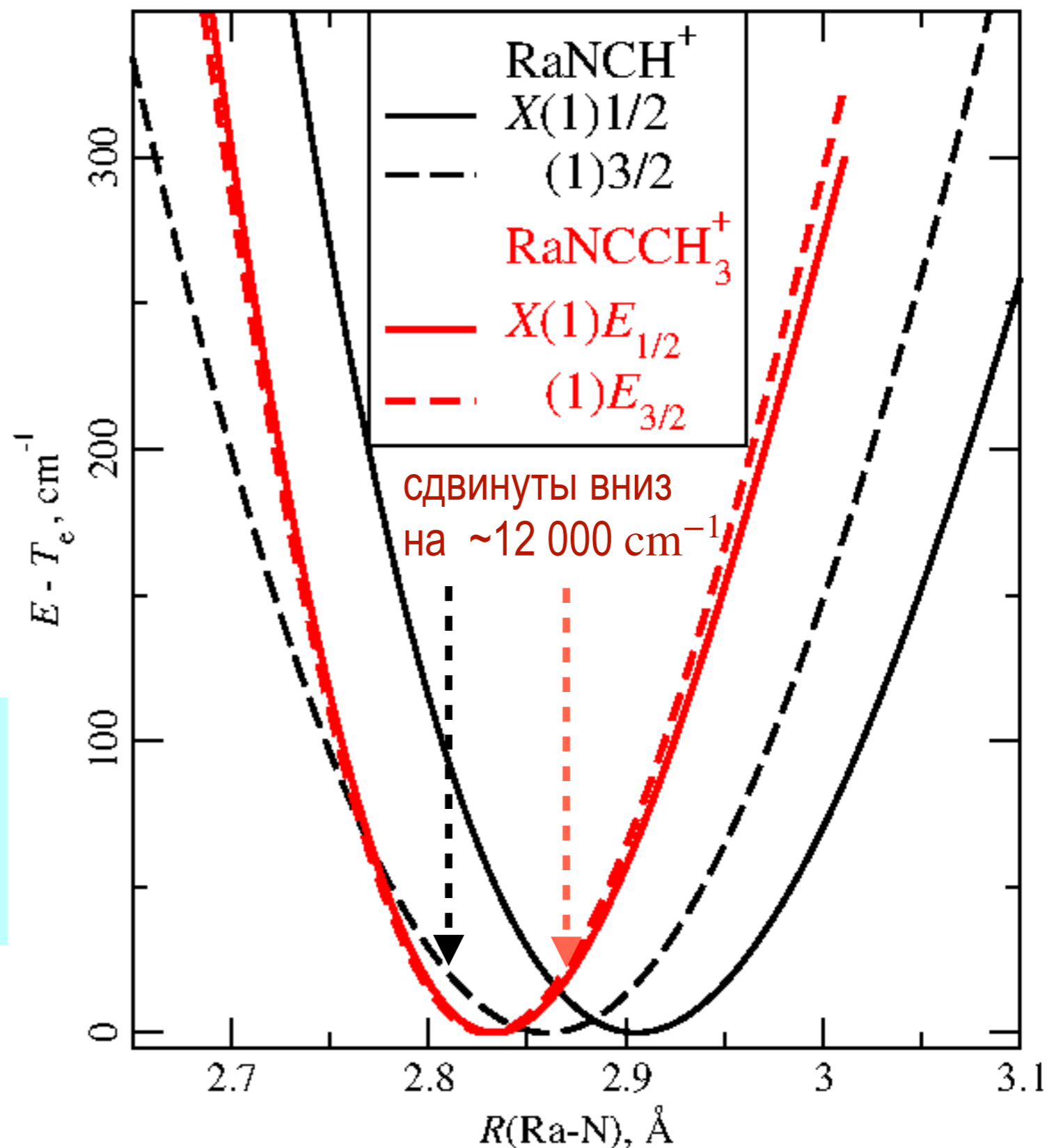


В ОСНОВНОМ И 1-М ВОЗБ.  
СОСТОЯНИЯХ

симметричные равновесные  
конфигурации

потенциалы  
смещены  
охлаждение  
проблематично

потенциалы  
симбатны  
можно  
охлаждать?



# FS RCC на 02.11.2023: резюме. перспективы

## хорошо

- ✓ для любых элементов, включая актиниды и трансактиниды
- ✓ размерная согласованность
- ✓ численные неустойчивости устранимы
- ✓ высокая точность с возможностью систематического повышения
- ✓ довольно сложные электронные конфигурации
- ✓ информация о нескольких зарядовых состояний

## худо

- дорого: ( $N^6$  CCSD,  $N^8$  CCSDT) низкая симметрия и комплексная арифметика с самого начала,
- фиаско FS CCSD(T), скромные успехи FS CCSDT-1,2,3
- не для всех электронных состояний ( $\leq 3$  неспаренных электронов/дырок),
- проблемы с вырождением состояний из разных секторов

## НО

- пока не использованы резервы технологий приближенных разложений многомерных тензоров (ТТ)
- относительный успех квазиаддитивных схем
- выход - вакуумные состояния с открытой оболочкой ?
- "смешанные секторы" с минимальными потерями размерной согласованности ?

Eliav et al, in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2022

А Олейниченко

Э Элиав      Л Скрипников

Н Мосягин                      Т Исаев

А Титов      А Румянцев

при поддержке РФФ 20-13-00225 П

<http://www.qchem.pnpi.spb.ru>

спасибо за терпение и внимание!