

Московский государственный университет имени

М.В. Ломоносова

Химический факультет

Кафедра Электрохимии

Лаборатория Химии Высоких Энергий

**Оптимизация базисных наборов**  
**для учёта межатомной электронной корреляции**  
**в системе  $\text{He}_2$**

Курсовая работа студентки 411

группы

Брилинг К.Р.

Научный руководитель:

к.ф-м.н., с.н.с. Лайков Д.Н.

Преподаватель:

д.ф-м.н., проф. Новаковская Ю.В.

Москва

2016

# Содержание

<b>1</b>	<b>Введение</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Обзор литературы</b>	<b>5</b>
2.1	Взаимодействие двух атомов гелия . . . . .	5
2.2	Атомные базисные наборы . . . . .	7
2.3	Методы учёта энергии корреляции . . . . .	10
2.3.1	Конфигурационное взаимодействие . . . . .	10
2.3.2	Связанные кластеры . . . . .	12
2.3.3	Теория возмущений . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Численный эксперимент</b>	<b>16</b>
<b>4</b>	<b>Обсуждение результатов</b>	<b>30</b>
<b>5</b>	<b>Выводы</b>	<b>32</b>
	<b>Список литературы</b>	<b>33</b>

# 1 Введение

Умение с нужной точностью вычислять потенциалы межмолекулярных взаимодействий необходимо для предсказания свойств веществ во всех агрегатных состояниях, в особенности в твёрдом и жидком. До сих пор не решена задача надёжного предсказания растворимости, температур плавления и кипения молекулярных соединений.

Вычисление термодинамических свойств (свободная энергия, энтропия) сред сводится к взятию многомерных интегралов в конфигурационном пространстве, что наиболее удобно осуществляется методами Монте-Карло или молекулярной динамики, а для этого требуется рассчитать энергию системы для большой (порядка  $10^6$ ) выборки точек на поверхности потенциальной энергии.

Очевидно, что время вычисления для каждой такой точки не должно, с учётом времени жизни исследователя, превышать величину порядка одной секунды, а для этого подходят только простые и быстрые модели, в первую очередь, молекулярная механика, в которой используются параметризованные аналитические выражения для потенциалов межатомных взаимодействий.

Существует два основных подхода к параметризации («обучению») молекулярно-механических силовых полей:

- подгонка микроскопических параметров под воспроизведение экспериментально полученных макроскопических свойств, и
- определение потенциалов внутри- и межмолекулярных взаимодействий точными методами квантовой химии и подбор аналитических выражений, с нужной точностью их воспроизводящих.

Второй подход — из первых принципов — представляется наиболее последовательным и надёжным, однако его успех всецело за-

висит от качества исходных квантовохимических данных. Наиболее подходящий неэмпирический метод расчёта с учётом электронной корреляции — метод связанных кластеров с однократными и двухкратными возбуждениями с поправкой на трёхкратные возбуждения по теории возмущений четвёртого порядка [1] CCSD(T) — весьма точен, но и требователен к объёму памяти ( $\sim N^3$ ), диска ( $\sim N^4$ ) и времени вычислений ( $\sim N^7$ ), где  $N$  — число атомов в системе. Медленная сходимость энергии корреляции с размером одноэлектронного базиса требует применения достаточно больших корреляционно-согласованных базисных наборов с возможностью экстраполяции к пределу полного базиса. В свою очередь, для заданной системы в методе CCSD(T) затраты памяти ( $\sim M^3$ ), диска ( $\sim M^4$ ) и времени вычислений ( $\sim M^4$ ) весьма быстро растут с размером базиса  $M$ . Это не позволяет решать задачу грубой силой, то есть использовать заведомо исчерпывающий набор функций, и возникает необходимость выбора небольшого числа атомных функций, оптимальных для описания как жёстких химических связей, так и тонких межмолекулярных взаимодействий.

Если первый вопрос уже достаточно проработан [2, 3], то второй представляется недостаточно изученным. Межмолекулярные взаимодействия можно условно подразделить на вклады обменного отталкивания, классической электростатики, различных видов поляризуемости и дисперсионного взаимодействия; в свою очередь, базисный набор должен содержать функции, обеспечивающие необходимую вариационную гибкость для воспроизведения каждого из этих явлений. При этом заслуживает особого внимания суперпозиционная ошибка базиса — следствие того, что функции на одном атоме «подыгрывают» внутриатомной корреляции близлежащих атомов. Поскольку внутриатомные вклады велики сами по себе, подобное влияние может сильно исказить получаемые межмолекулярные по-

тенциалы. Частичное исправление этого недостатка путём противовойсвесной поправки [4] неудобно, а в случае внутримолекулярных взаимодействий затруднительно, поэтому при разработке атомных базисов желательно стремиться к снижению этой ошибки до заданных разумных значений, чтобы можно было обходиться без такой поправки.

Некоторые исследователи считают необходимым всегда добавлять в базис так называемые «связевые» функции — центрированные в пространстве между взаимодействующими частями системы, но нетрудно понять, насколько неудобным и неоднозначным во всех смыслах может оказаться этот подход. Поэтому требует исследования вопрос, можно ли надлежащим выбором только атомных функций учесть всё то, что призваны привнести связевые функции.

Простейшей модельной задачей, но в которой особенно сильно проявляются упомянутые сложности, является взаимодействие двух атомов гелия. В нашей работе исследуется поведение потенциала взаимодействия в этой системе, рассчитываемого в многочастичной теории возмущений второго порядка [5] (MP2), в зависимости от базисного набора, который в свою очередь строится путём добавления дополнительных функций к корреляционно-согласованным наборам из работы [3]. Отличительная особенность этих наборов в том, что они состоят из функций, обеспечивающих наинизшую энергию MP2 атома при заданном их числе (при точной энергии Хартри — Фока), таким образом, они оптимальны с точки зрения снижения суперпозиционной ошибки. Изучаются различные способы выбора вида добавочных функций, возможность отказа от использования связевых функций, путём замены их бóльшим числом атомных с сохранением нужной точности. В заключение, исследуется возможность экстраполяции энергии взаимодействия к пределу полного базиса.

## 2 Обзор литературы

### 2.1 Взаимодействие двух атомов гелия

Квантовомеханическое рассмотрение дисперсионного взаимодействия началось на примере двух атомов водорода, впервые асимптотическая зависимость энергии притяжения  $\sim r^{-6}$  от расстояния  $r \rightarrow \infty$  получена в малоизвестной работе [6, цит. по 7] 1927 года, в последствии очень подробное рассмотрение провели Айзеншиц и Лондон [8]. Выбор столь упрощённой модели межмолекулярного взаимодействия (учитывая, что два атома водорода склонны образовывать прочную химическую связь) был обусловлен тем, что в те годы аналитические выкладки были единственным способом решения подобных задач.

В 1928 году Слейтер [7] вычислил равновесное расстояние и глубину потенциальной ямы для более реалистичной модельной системы — димера гелия. Однако на количественном уровне потенциал взаимодействия в этой системе начал рассматриваться только спустя сорок лет [9, 10], в этих работах для получения орбиталей Хартри — Фока использовали базис слейтеровых функций и учитывали энергию корреляции методами CI и MCSCF, причём отдельно выделяли межатомную и внутриатомную корреляцию. Позднее при рассмотрении этой системы в [11] было введено понятие суперпозиционной ошибки базиса (BSSE), авторы боролись с ней в течение пятнадцати лет и в 1989 году [12] получили потенциал, блестяще согласующийся с полученным на основе экспериментальных данных [13].

Однако димер гелия остался излюбленной модельной системой, например, для испытания больших базисных наборов при использовании «тяжёлых» методов учёта корреляции. Так, в [16] и [17] получена энергия взаимодействия на равновесном расстоянии на уров-

$r, a_0$	$U, \text{K}^*$	год	ссылка, метод
5.6	-8.8	1928	[7]
5.6	-12.0	1970	[9], CI
5.60	-11.38	1970	[10], MCSCF
5.71	-9.23	1973	[11], CI
5.599	-10.948	1987	[13], из эксперимента
5.611	-10.94	1989	[12], ICF
5.6	-10.98	2001	[15], диффузионный метод Монте-Карло

\*  $1 E_h = 3.1577513(18) \times 10^5 \text{ K}$  [14]

Таблица 1: Краткая история расчётов системы  $\text{He}_2$

нях MP2, MP3, MP4, MP5, CCSD, CCSD(T), CCSDT и полного KB с использованием серии Даннинговских базисов вплоть до d-aug-cc-pV6Z, экстраполяция к полному базису даёт глубину ямы 7.14 K (MP2,  $r_{\text{eq}} = 5.8^*$ ), 10.27 K (MP4,  $r_{\text{eq}} = 5.6$ ), 10.68 K (CCSD(T),  $r_{\text{eq}} = 5.6$ ) и 11.00 K (полное KB).

Также проводились опыты с наборами, содержащими связевые функции. В работе [18], где ставилась цель обойтись без функций с высокими значениями углового момента, на уровне MP4 получили глубину ямы 10.04 K ( $\approx 98\%$  предела полного базиса), причём и атомные, и связевые наборы содержали только s-, p-, и d-функции (в [17] близкий результат, 10.03 K, достигнут с d-aug-cc-pV5Z). Напротив, в [19] использовали базис, содержащий атомные функции до  $l = 5$  и связевые до  $l = 2$ , причём связевые функции центрированы не только на середине расстояния He—He, но и на  $1/3$  и  $2/3$ , с ним получили глубину ямы 6.676 K (MP2) и 10.947 K (полное KB).

Во всех этих работах в силу простоты системы исследователи могли позволить себе использовать базисные наборы большого раз-

\*Здесь и далее все физические величины приведены в атомных единицах, если не сказано иное.

мера, с которыми рассчитывать что-либо более сложное было бы немислимо. Остаётся вопрос выбора оптимальной стратегии, переносимой на более сложные системы.

## 2.2 Атомные базисные наборы

Для приближения молекулярных орбиталей естественно использовать разложение по атомным орбиталам, а в качестве них по аналогии с атомом водорода брать орбитали Слейтерова типа [20] (STO)

$$Y_l^m(\theta, \varphi) r^{\tilde{n}-1} \exp\left(-\frac{Z-s}{\tilde{n}} r\right),$$

где  $\tilde{n}$  — «эффективное квантовое число»,  $Z$  — заряд атома,  $s$  — константа экранирования,  $Z$  и  $s$  для каждого элемента определяются по правилам Слейтера, позднее показатели экспонент оптимизировали для достижения минимума энергии Хартри — Фока [21].

В 1950 году Бойз [22] и МакУини [23] независимо предложили использовать гауссовы функции (GTO) вида

$$x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} \exp(-\alpha r^2)$$

Кроме декартовых гауссовых функций используются сферические, которые можно выразить как линейную комбинацию декартовых:

$$Y_l^m(\theta, \varphi) r^l \exp(-\alpha r^2)$$

Преимущество гауссовых функций в том, что все одно- и двухэлектронные интегралы берутся аналитически (нужна только функция ошибок), но для достижения той же точности вместо одной слейтеровой функции нужно задействовать несколько гауссовых. Однако использование столь большого базиса при расчётах молекул влечёт за собой существенные затраты времени и памяти, поэтому в качестве базисных функций берутся линейные комбинации гауссовых

функций с фиксированными коэффициентами. Существуют различные схемы сжатия: сегментное (каждая элементарная функция входит только в одну базисную), общее (элементарная функция входит во все базисные) и смешанное.

Одними из первых базисных наборов были минимальные базисы STO- $n$ G [24] (минимальный базис содержит наименьшее количество атомных орбиталей, на которых можно разместить все электроны атома), где слейтеровы орбитали приближались (в смысле наименьших квадратов)  $n$  элементарными гауссовыми функциями. Чаще подбирают коэффициенты разложения и показатели экспонент, доставляющие минимум хартри-фоковской энергии атома.

В расчётах молекул бóльшая вариационная гибкость достигается при использовании нескольких функций для одной орбитали (расщепление), также для корректного описания химической связи важны поляризационные функции — имеющие угловой момент больше, чем высшая занятая орбиталь свободного атома. Первоначально показатели экспоненты для них подбирали, минимизируя энергии Хартри — Фока нескольких избранных молекул [25].

Принципиально другой подход введён в работе [26]. Там предложен способ сжатия базиса, по сравнению с традиционными уменьшающий «ошибку сжатия» (разница между энергией, рассчитанной в несжатом и сжатом базисе). Натуральные орбитали из расчёта атома на уровне CISD (для водорода — молекулы  $H_2$ ) в большом базисе из элементарных гауссовых функций упорядочивали по числам заполнения и оставляли те, у которых оно больше некоторого порогового значения. Уменьшая порог отсечки, можно породить серии наборов типа [ 3s 2p 1d ], [ 4s 3p 2d 1f ], [ 5s 4p 3d 2f 1g ] и т. д.

Поляризационные функции можно разделить на группы по тому, насколько сильно они понижают энергию корреляции [27]: включение  $(n + 1)$ -ой функции с угловым моментом  $l$  вносит в неё при-

мерно столько же, сколько включение  $n$ -ой с угловым моментом  $l + 1$ . Из этих соображений Даннинг [2] придумал корреляционно-согласованные наборы, которые содержат все функции, вносящие вклад одного порядка (и все вносящие больший). В даннинговских базисах к остовным и валентным орбиталям из Хартри — Фока добавлены несжатые гауссовы функции с оптимизированными по CISD-расчёту атома (для H — молекулы) экспонентами. Получаемые таким образом наборы  $ss\text{-}pVXZ$  ( $X = D, T, Q, 5, 6$ ) образуют последовательность, в которой ошибка в энергии корреляции равномерно уменьшается примерно как  $1/(X + d)^3$ .

Ещё один подход к построению корреляционно-согласованных атомных наборов [3] основан на построении функций общего вида (а не отдельных гауссовых функций), доставляющих наименьшую энергию корреляции в методе MP2 для псевдоатома с замкнутыми оболочками, построенного из решений Хартри — Фока для сферически усреднённой электронной конфигурации настоящего атома, что позволяет не прибегать к использованию молекул для построения наборов для атомов с одним валентным электроном (в частности, водорода). Это приводит к вариационным уравнениям для получения искомым функций, которые могут решаться разными способами, в том числе, путём разложения по набору гауссовых функций любой длины для достижения нужной точности. Так же, как и в случае наборов Даннинга, общее число функций может выбираться из соображений корреляционной согласованности.

Корреляционно-согласованные наборы рассматриваемых видов хорошо подходят для описания химических связей в молекулах, но недостаточны для описания дисперсионных взаимодействий и таких свойств, как поляризуемость и сродство к электрону. Дополненные наборы можно строить разными способами, в частности, Даннинг [28] добавлял функции, полученные из расчётов анионов атомов.

В этой работе изучается другая возможность — прямая оптимизация функций под рассматриваемый вид взаимодействия. Попытки подобного рода делались и ранее [29], в том числе для гелия, но были недостаточно систематическими.

## 2.3 Методы учёта энергии корреляции

Для точного расчёта свойств атомов и молекул необходимо учитывать энергию корреляции. Метод Хартри — Фока недооценивает энергии связей, а дисперсионная составляющая межмолекулярного взаимодействия в нём вовсе отсутствует.

### 2.3.1 Конфигурационное взаимодействие

Метод конфигурационного взаимодействия [30] (КВ или CI) основан на применении вариационного принципа:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \Leftrightarrow E \rightarrow \min$$

Волновая функция представляется как

$$\Psi = \sum_k c_k \Phi_k,$$

где  $\Phi_k$  — определители Слейтера или их линейные комбинации такие, что  $\Phi_k$  является собственной функцией  $\hat{S}^2$  и  $\hat{S}_z$  и/или имеет определённую симметрию (конфигурационные функции состояния).

Условие стационарности энергии

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

по  $\{c_k\}$  приводит к вековому уравнению

$$\mathbf{Hc} = E\mathbf{Sc}$$

Полное КВ (учитывающее все возможные возбуждения) даёт точное решение уравнения Шрёдингера в используемом одноэлектронном базисе; получаемые собственные значения  $E$  с увеличением длины разложения стремятся сверху к истинным собственным значениям  $\hat{H}$ . Однако, если в задаче  $N$  электронов и  $M$  спин-орбиталей, всего определителей

$$\sum_{n=0}^N C_N^n C_{M-N}^n = C_M^N = \frac{M!}{N!(M-N)!},$$

поэтому на практике обычно ограничиваются включением однократно и двукратно возбуждённых определителей (CISD). Серьёзный недостаток неполного КВ заключается в том, что оно не обладает размерной согласованностью (то есть вычисленная энергия системы из невзаимодействующих частей, например, двух молекул на большом расстоянии, не равна сумме энергий, полученных при расчёте изолированных молекул).

### 2.3.2 Связанные кластеры

В методе связанных кластеров [31] (СС) искомая волновая функция представляется в виде

$$\Psi = \exp(\hat{T}) \Phi_0 = \left(1 + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \frac{1}{6}\hat{T}^3 + \dots\right) \Phi_0,$$

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \dots + \hat{T}_N,$$

операторы  $\hat{T}_k$  при действии на  $\Phi_0$  порождают все  $k$ -кратно возбуждённые определители:

$$\hat{T}_1 = \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{virt}} \hat{A}_i^a t_i^a$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{i,j}^{\text{occ}} \sum_{a,b}^{\text{virt}} \hat{A}_i^a \hat{A}_j^b t_{ij}^{ab}$$

и т. д.,  $\hat{A}_i^a \equiv \hat{a}_a^+ \hat{a}_i$ .

Уравнение на собственные значения записывается как

$$(\hat{H} - E) \exp(\hat{T}) \Phi_0 = 0$$

и для всех проекций этой функции также

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} - E | \exp(\hat{T}) \Phi_0 \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_i^a | \hat{H} - E | \exp(\hat{T}) \Phi_0 \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} - E | \exp(\hat{T}) \Phi_0 \rangle = 0$$

$$\dots,$$

из этого получается система нелинейных уравнений на  $E$  и коэффициенты  $t$ .

По построению метод остаётся размерно-согласованным, даже если включать в  $\hat{T}$  не все возможные  $\hat{T}_k$ . На практике обычно используют  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$  (CCSD [32]); трёхкратные возбуждения учитывают явно или по теории возмущений четвёртого порядка (CCSD(T) [1]).

### 2.3.3 Теория возмущений

Метод многочастичной теории возмущений в применении к  $N$ -электронным системам был предложен [5] Мёллером и Плессетом в 1934 году.

Он основан на теории возмущений Рэля — Шрёдингера [33]. Гамильтониан системы представляют как сумму «невозмущённого» гамильтониана  $\hat{H}_0$ , для которого известно решение уравнения Шрёдингера  $\hat{H}_0\Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\Psi_n^{(0)}$ , и возмущения:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}'$$

Искомое решение раскладывается по степеням  $\lambda$  (обычно в итоговом выражении принимают  $\lambda = 1$ ):

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \sum_{i=1}^{\infty} \lambda^i \Psi_n^{(i)}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k E_n^{(k)}$$

Поправки для энергии имеют вид

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_n^{(0)} \rangle,$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_m^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

и т. д.

В  $N$ -электронной системе  $\hat{F} = \hat{H}^{core} + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$  — оператор Фока,  $\hat{F}\psi_i = \epsilon_i\psi_i$  — набор его собственных функций,  $\Phi_0$  — волновая функция Хартри — Фока и

$$E_0 = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N H_{ii}^{core} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij})$$

Если оператор  $\hat{F}(i)$  действует только на функции, зависящие от координат  $i$ -ого электрона, для их суммы выполняется

$$\left( \sum_{i=1}^N \hat{F}(i) \right) \Phi_0 = E'_0 \Phi_0, \text{ где}$$

$$E'_0 = \sum_{i=1}^N \epsilon_i = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij})$$

Введём невозмущённый гамильтониан как

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{F}(i) - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}),$$

тогда  $\hat{H}_0 \Phi_0 = E_0 \Phi_0$  — нулевое приближение:  $E_0^{(0)} \equiv E_0$ ,  $\Psi_0^{(0)} \equiv \Phi_0$ , а  $\{\Psi_n^{(0)}\}_{n \neq 0}$  — возбуждённые определители.

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_0 | \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle = E_0 - E_0 = 0;$$

$$E_0^{(2)} = \sum_n \frac{|\langle \Phi_n | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle|^2}{E_0 - E_n},$$

$$\langle \Phi_n | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_n | \hat{H} - \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_n | \hat{H} | \Phi_0 \rangle - E_0 \langle \Phi_n | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_n | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$$

Этот интеграл не равен нулю только тогда, когда  $\Phi_n$  — двукратно возбуждённый определитель, и

$$E_0^{(2)} = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{virt} \frac{|\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle|^2}{E_0 - E_{ij}^{ab}} = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{virt} \frac{|\langle \psi_i \psi_j || \psi_a \psi_b \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b},$$

где  $\langle \psi_i \psi_j || \psi_a \psi_b \rangle$  — антисимметризованный кулоновский интеграл  $\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_a \psi_b \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_b \psi_a \rangle$ .

MP2 также относится к размерно-согласованным методам.

Для вычисления  $E^{(2)}$  надо преобразовать двухэлектронные интегралы, рассчитанные на атомных базисных функциях  $\chi$ , в интегралы

на молекулярных орбиталях  $\phi$  ( $M$  — размер базиса):

$$\left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_k \phi_l \right\rangle = \sum_p^M \sum_q^M \sum_r^M \sum_s^M c_{pi} c_{qj} c_{rk} c_{sl} \left\langle \chi_p \chi_q \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_r \chi_s \right\rangle,$$

что на самом деле делается за четыре прохода:

$$\begin{aligned} \left\langle \chi_p \chi_q \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_r \phi_l \right\rangle &= \sum_s^M c_{sl} \left\langle \chi_p \chi_q \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_r \chi_s \right\rangle \\ \left\langle \chi_p \chi_q \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_k \phi_l \right\rangle &= \sum_r^M c_{rk} \left\langle \chi_p \chi_q \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_r \phi_l \right\rangle \\ \left\langle \chi_p \phi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_k \phi_l \right\rangle &= \sum_q^M c_{qj} \left\langle \chi_p \chi_q \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_k \phi_l \right\rangle \\ \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_k \phi_l \right\rangle &= \sum_p^M c_{pi} \left\langle \chi_p \phi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_k \phi_l \right\rangle \end{aligned}$$

За каждый проход делается  $\sim M^5$  операций, что обуславливает асимптотическую зависимость времени расчёта от размера базиса.

### 3 Численный эксперимент

Для двух атомов гелия рассчитывалась энергия взаимодействия с противовесной поправкой [4]

$$U(r) = E_{\text{He}_2}^{\text{He}_2}(r) - 2 E_{\text{He}}^{\text{He}_2}(r),$$

где энергии систем  $\text{He}_2$  и  $\text{He}$  вычислены в одном и том же базисе. Мерой качества базисного набора выбрана средневзвешенная энергия

$$\mathcal{E} = \int_0^\infty U(r) w(r) r^2 dr,$$

весовая функция

$$w(r) = e^{-\exp(2 \cdot (3.5 - r))}$$

используется потому, что на качественном уровне близка к больцмановскому весу

$$w(r) = e^{-U(r)/kT}$$

при  $T \approx 1200$  К, но не зависит от  $U$ . Для численного взятия интеграла делается замена переменной  $r = e^t$ ,

$$\mathcal{E} = \int_{-\infty}^\infty U(r(t)) w(r(t)) r^3(t) dt$$

Подынтегральное выражение быстро (экспоненциально) стремится к нулю со всеми своими производными на обоих концах, поэтому подходит равномерная сетка

$$t_n = \frac{\ln 2}{K} n,$$

выбор  $K = 16$  по оценкам обеспечивает точность взятия интеграла до 5 значащих цифр. При этом значимый вклад в интеграл даёт энергия, рассчитанная при  $r$  от 2 до 32.

Усреднённый по ориентации дисперсионный коэффициент  $c_6$  (коэффициент при  $r^{-6}$  в  $U(r)$  при  $r \rightarrow \infty$ ) для двух одинаковых молекул с замкнутой оболочкой вычисляется по формуле [34]

$$c_6 = \frac{8}{3} \sum_{i,j}^{\text{occ}} \sum_{a,b}^{\text{virt}} \frac{|\langle \phi_i | \mathbf{r} | \phi_a \rangle|^2 |\langle \phi_j | \mathbf{r} | \phi_b \rangle|^2}{\epsilon_i - \epsilon_a + \epsilon_j - \epsilon_b},$$

в случае гелия на  $c_6$  влияют добавленные функции только с  $l = 1$ .

Равновесное расстояние  $r_{\text{eq}}$  и глубина ямы  $U_{\text{min}}$  приближены соответствующими значениями для многочлена второй степени, построенного интерполяцией по трём точкам с наименьшим  $U$ . Интерполяция по четырём и пяти точкам меняет  $U_{\text{min}}$  на величину  $\sim 0.001$  и  $0.003$  К соответственно и  $r_{\text{eq}}$  на  $\sim 0.03$ .

Все данные приведены в табл. 5. Везде, если не указано иное, расчёты проводились методом MP2.

К исходным базисным наборам L1, L2, L3, L4, L5 (табл. 2) добавляли дополнительные наборы следующего строения: они состоят из «слоёв» элементарных гауссовых функций с угловым моментом от 0 до максимального, присутствующего в исходном, или на один больше, и одинаковым показателем экспоненты; слоёв может быть 1, 2 или 3. Наборы функций, центрированных на атомах, обозначаются А, а центрированных посередине между атомами — В (табл. 3).

Сначала приблизительно определили участок, на котором находится показатель экспоненты  $a_a$ , доставляющий минимум  $\mathcal{E}$  при добавлении атомного набора с одним слоем функций. Для этого к L1 добавляли различные наборы типа A1 с  $a_a \in [1/32; 1/2]$  (знаменатель прогрессии  $\sqrt{2}$ ). В окрестности минимума то же проделали для всех составных наборов типа Ln+An и Ln+A(n+1).

Далее для наборов типа Ln+An и Ln+A(n+1),  $n = 1, \dots, 4$ , оптимизировали ( $\mathcal{E} \rightarrow \min$ ) показатель экспоненты методом золотого сечения с точностью  $\sim 10^{-4}$ . Полученное значение далее называется

$l$	$n_l$					$N_l$						
	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5
L1	2	1					15	6				
L2	3	2	1				17	8	5			
L3	4	3	2	1			18	9	7	5		
L4	5	4	3	2	1		20	10	8	6	5	
L5	6	5	4	3	2	1	19	11	9	7	5	4

Таблица 2: Число функций в исходных наборах для каждого углового момента ( $n_l$ ) и из скольких элементарных гауссовых функций они состоят ( $N_l$ ).

$l$	0	1	2	3	4	5		0	1	2	3	4	5
A1	1	1					B0	1					
A2	1	1	1				B1	1	1				
A3	1	1	1	1			B2	1	1	1			
A4	1	1	1	1	1		B3	1	1	1	1		
A5	1	1	1	1	1	1	B4	1	1	1	1	1	
A22	2	2	2				B5	1	1	1	1	1	1
A33	2	2	2	2			B33	2	2	2	2		
A222	3	3	3				B44	2	2	2	2	2	
A333	3	3	3	3			B222	3	3	3			

Таблица 3: Число элементарных гауссовых функций в добавочных наборах для каждого углового момента

$a_e$  (табл. 4).

	$a_e$					$a_{c_6}$
	A1	A2	A3	A4	A5	
L1	0.3161	0.3240				0.2475
L2		0.2816	0.2834			0.2129
L3			0.2975	0.2769		0.1912
L4				0.2758	$0.26 \pm 0.01$	0.1764
L5						0.1654

Таблица 4: Оптимизированные показатели экспоненты добавочных функций

Дополнительно для наборов типа **Ln+A1** рассчитали  $c_6$  на более частой сетке (шаг 0.12 по  $\log_2 a_a$ , рис. 1), после оптимизировали ( $c_6 \rightarrow \min$ ) показатель экспоненты также методом золотого сечения с точностью  $\sim 10^{-4}$ , результат обозначен как  $a_{c_6}$  (табл. 4).

Для наборов типа **Ann** и **Annn** показатели экспоненты выбирались из списка  $1/8, \sqrt{2}/8, 1/4, \sqrt{2}/4, 1/2$  (точки в окрестности минимумов  $\mathcal{E}$ ,  $c_6$  и  $U_{\min}$ ), соседние показатели в одном наборе отличаются друг от друга в 2 раза.

Чтобы оценить оптимальный показатель  $a_b$  для связевых функций, к одному из наборов **L2+A2** добавляли наборы типа **B0** и **B1** с  $a_b \in [1/32; \sqrt{2}]$  и **B2** с  $a_b \in [1/4; 1]$  (знаменатель  $\sqrt{2}$ ). Расщепление проводили так же, как для атомных функций.

При малых (2–3) расстояниях уже базисы типа **L3+A33** становятся линейно зависимыми (отношение наименьшего и наибольшего собственных значений матрицы интегралов перекрытия меньше  $10^{-7}$ ). Это служит естественным ограничением на число добавляемых функций.

Для расчётов энергии и других свойств методами MP2, CCSD(T),

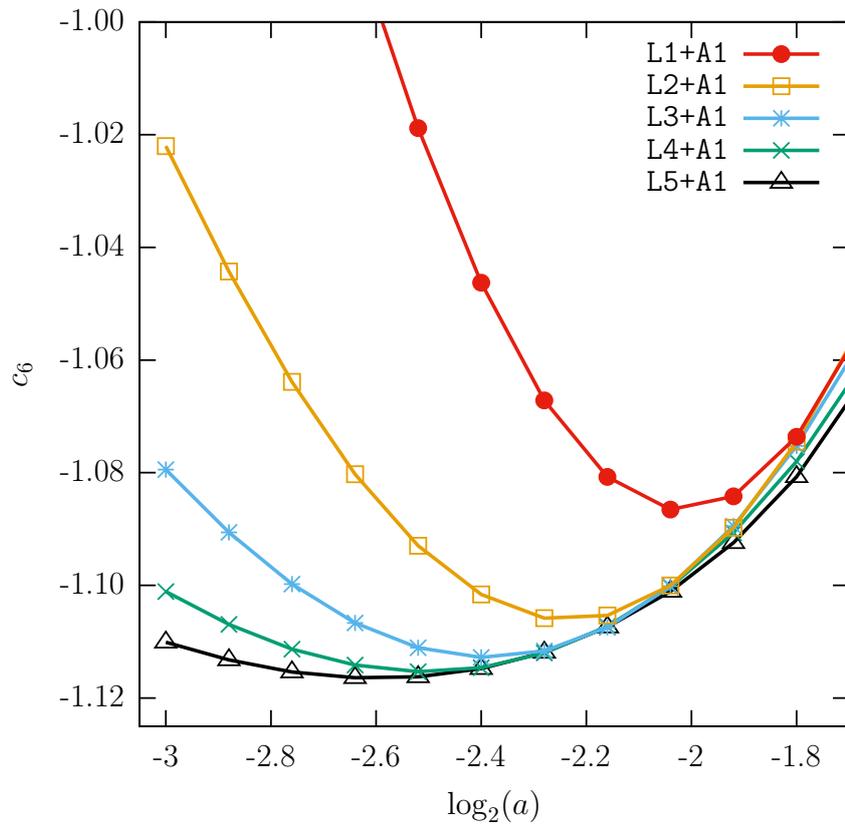


Рис. 1: Зависимость  $c_6$  от показателя экспоненты добавочных функций

СІ применялась программа PRIRODA, исходные данные готовились либо вручную, либо с помощью скриптов на языках bash и perl, которые в том числе проводили оптимизацию экспонент.

Таблица 5: Свойства системы  $\text{He}_2$  и атома гелия, рассчитанные с базисными наборами различного строения и разными показателями экспоненты атомных ( $a_a$ ) и связевых ( $a_b$ ) функций добавочных наборов. Значения, полученные без использования противовойсной поправки, отмечены штрихом.  $M$  — общее число базисных функций для системы  $\text{He}_2$ . Все величины, кроме  $U_{\min}$ , приведены в атомных единицах.

набор	$M$	$a_a$	$a_b$	$\mathcal{E} \cdot 10^2$	$U_{\min}, \text{K}$	$r_{\text{eq}}$	$\mathcal{E}' \cdot 10^2$	$U'_{\min}, \text{K}$	$r'_{\text{eq}}$	$c_6$	$\alpha_{iso}$
L1	10			2.6299	-0.449	7.068	2.6247	-0.449	7.068	-0.279	0.367
L1+A1	18	1/32		2.5877	-0.643	7.015	1.7171	-8.062	6.544	-0.350	0.510
		1/16		2.5104	-1.149	6.777	1.7414	-12.951	6.186	-0.521	0.788
		1/8		2.3400	-2.513	6.417	1.9299	-12.017	5.871	-0.863	1.188
		$\sqrt{2}/8$		2.2342	-3.393	6.178	2.0209	-7.413	5.838	-1.024	1.308
		1/4		2.1610	-3.887	6.184	2.0216	-6.095	5.953	-1.087	1.298
		$\sqrt{2}/4$		2.1572	-3.554	6.208	2.0603	-4.209	6.067	-1.013	1.157
		1/2		2.2331	-2.468	6.359	2.2100	-2.629	6.282	-0.821	0.942
		$a_e$		2.1428	-3.884	6.170	1.8059	-9.640	5.704	-1.051	1.214
		$a_{c_6}$		2.1622	-3.883	6.186	2.0264	-5.975	5.960	-1.087	1.300
L1+A2	28	$\sqrt{2}/8$		2.0719	-4.864	6.033	1.4487	-21.843	5.433	-1.024	1.314
		1/4		1.9484	-5.883	5.950	1.6149	-12.380	5.541	-1.087	1.308
		$\sqrt{2}/4$		1.9130	-5.385	5.948	1.7016	-7.066	5.668	-1.013	1.169
		1/2		2.0177	-3.454	6.156	1.9659	-3.718	6.082	-0.821	0.954
		$a_e$		1.9019	-5.871	5.916	1.4090	-16.537	5.427	-1.044	1.213

*продолжение на следующей странице*

набор	$M$	$a_a$	$a_b$	$\mathcal{E} \cdot 10^2$	$U_{\min}, \text{K}$	$r_{\text{eq}}$	$\mathcal{E}' \cdot 10^2$	$U'_{\min}, \text{K}$	$r'_{\text{eq}}$	$c_6$	$\alpha_{iso}$
		$a_{c_6}$		1.9510	-5.870	5.952	1.6180	-12.319	5.538	-1.087	1.310
L2	28			2.3348	-1.508	6.542	2.3294	-1.509	6.542	-0.584	0.675
L2+A2	46	$\sqrt{2}/8$		1.9358	-5.669	5.977	1.7945	-9.066	5.742	-1.095	1.339
		1/4		1.8751	-6.133	5.918	1.7223	-9.789	5.731	-1.097	1.305
		$\sqrt{2}/4$		1.8821	-5.445	5.942	1.8420	-5.633	5.908	-1.014	1.182
		1/2		1.9640	-3.631	6.113	1.9458	-3.753	6.078	-0.838	0.976
		$a_e$		1.8690	-6.076	5.909	1.7317	-8.737	5.724	-1.079	1.271
		$a_{c_6}$		1.8964	-6.009	5.942	1.7904	-8.299	5.742	-1.106	1.333
L2+A3	60	$\sqrt{2}/8$		1.8796	-6.173	5.923	1.5883	-13.638	5.600	-1.095	1.339
		1/4		1.8153	-6.676	5.860	1.5769	-12.331	5.600	-1.097	1.306
		$\sqrt{2}/4$		1.8236	-6.009	5.873	1.7402	-6.571	5.748	-1.014	1.184
		$a_e$		1.8074	-6.650	5.845	1.6016	-10.659	5.608	-1.077	1.270
		$a_{c_6}$		1.8390	-6.516	5.887	1.6289	-11.561	5.627	-1.106	1.334
L2+A22	64	1/8, 1/4		1.8465	-6.188	5.912	1.6350	-9.527	5.837	-1.113	1.354
		$\sqrt{2}/8, \sqrt{2}/4$		1.8261	-6.203	5.915	1.6581	-9.813	5.818	-1.114	1.350
		1/4, 1/2		1.8272	-6.205	5.908	1.7275	-8.641	5.800	-1.098	1.315
L2+A222	82	1/16, 1/8, 1/4		1.8396	-6.234	5.909	1.4990	-9.986	5.838	-1.114	1.357
		1/8, 1/4, 1/2		1.8139	-6.264	5.900	1.7233	-7.580	5.842	-1.118	1.359
L2+A333	124	1/8, 1/4, 1/2		1.7595	-6.796	5.841	1.5333	-10.751	5.729	-1.118	1.362
L2+A2+B0	47	1/4	1/8	1.8740	-6.030	5.927	0.7041	-20.976	5.715		

продолжение на следующей странице

набор	$M$	$a_a$	$a_b$	$\mathcal{E} \cdot 10^2$	$U_{\min}, \text{K}$	$r_{\text{eq}}$	$\mathcal{E}' \cdot 10^2$	$U'_{\min}, \text{K}$	$r'_{\text{eq}}$	$c_6$	$\alpha_{iso}$
		1/4	$\sqrt{2}/8$	1.8707	-6.053	5.929	0.9374	-19.813	5.707		
		1/4	1/4	1.8766	-6.143	5.925	1.1887	-16.371	5.730		
		1/4	$\sqrt{2}/4$	1.8432	-6.251	5.907	1.3883	-12.363	5.814		
		1/4	1/2	1.8348	-6.287	5.900	1.4858	-11.061	5.756		
		1/4	$\sqrt{2}/2$	1.8340	-6.276	5.900	1.5486	-10.682	5.707		
		1/4	1	1.8374	-6.245	5.903	1.5955	-10.488	5.684		
		1/4	$\sqrt{2}$	1.8437	-6.212	5.908	1.6328	-10.404	5.735		
L2+A2+B1	50	1/4	1/8	1.8599	-6.223	5.918	-0.8773	-31.052	5.682		
		1/4	$\sqrt{2}/8$	1.8559	-6.328	5.912	-0.1620	-28.965	5.652		
		1/4	1/4	1.8524	-6.439	5.898	0.4893	-23.258	5.636		
		1/4	$\sqrt{2}/4$	1.8016	-6.569	5.870	0.9180	-16.640	5.662		
		1/4	1/2	1.7871	-6.582	5.860	1.1430	-14.243	5.603		
		1/4	$\sqrt{2}/2$	1.7869	-6.500	5.867	1.2920	-12.773	5.612		
		1/4	1	1.7969	-6.390	5.880	1.4133	-11.624	5.668		
		1/4	$\sqrt{2}$	1.8133	-6.293	5.894	1.5152	-10.900	5.707		
L2+A2+B2	55	1/4	1/4	1.8185	-6.615	5.869	-0.0686	-29.809	5.561		
		1/4	$\sqrt{2}/4$	1.7847	-6.710	5.845	0.4170	-27.005	5.445		
		1/4	1/2	1.7704	-6.694	5.839	0.7153	-25.734	5.364		
		1/4	$\sqrt{2}/2$	1.7709	-6.582	5.850	0.9565	-22.050	5.347		
		1/4	1	1.7837	-6.439	5.869	1.1837	-16.808	5.439		

продолжение на следующей странице

набор	$M$	$a_a$	$a_b$	$\mathcal{E} \cdot 10^2$	$U_{\min}, \text{K}$	$r_{\text{eq}}$	$\mathcal{E}' \cdot 10^2$	$U'_{\min}, \text{K}$	$r'_{\text{eq}}$	$c_6$	$\alpha_{iso}$
L2+A2+B22	64	1/4	$\sqrt{2}/4, \sqrt{2}/2$	1.7613	-6.753	5.838	-0.2834	-37.216	5.236		
		1/4	1/2, 1	1.7602	-6.745	5.836	0.2616	-33.095	5.266		
		1/4	$\sqrt{2}/2, \sqrt{2}$	1.7633	-6.672	5.840	0.6469	-29.276	5.244		
L2+A2+B222	73	1/4	1/4, 1/2, 1	1.7546	-6.835	5.831	-1.7975	-57.442	5.201		
		1/4	$\sqrt{2}/4, \sqrt{2}/2, \sqrt{2}$	1.7577	-6.781	5.835	-0.6025	-43.256	5.239		
L3	60			2.1131	-2.619	6.272	2.1083	-2.620	6.272	-0.781	0.886
L3+A3	92	1/8		1.8793	-5.831	5.955	1.7390	-9.063	5.829	-1.079	1.322
		$\sqrt{2}/8$		1.8217	-6.448	5.894	1.7356	-8.635	5.754	-1.112	1.348
		1/4		1.7870	-6.733	5.847	1.7223	-8.026	5.703	-1.097	1.307
		$\sqrt{2}/4$		1.7916	-6.148	5.856	1.7636	-6.421	5.808	-1.021	1.197
		$a_e$		1.7838	-6.578	5.843	1.7402	-7.207	5.747	-1.068	1.262
		$a_{c_6}$		1.8110	-6.552	5.882	1.7338	-8.508	5.746	-1.113	1.345
L3+A4	110	1/8		1.8569	-6.124	5.925	1.6308	-11.603	5.694	-1.079	1.322
		$\sqrt{2}/8$		1.8009	-6.646	5.867	1.6548	-10.503	5.708	-1.112	1.349
		1/4		1.7686	-6.870	5.830	1.6663	-9.029	5.706	-1.097	1.307
		$\sqrt{2}/4$		1.7777	-6.309	5.839	1.7302	-6.835	5.744	-1.021	1.197
		$a_e$		1.7672	-6.799	5.828	1.6837	-8.373	5.722	-1.082	1.283
		$a_{c_6}$		1.7910	-6.729	5.857	1.6608	-10.152	5.709	-1.113	1.345
L3+A33	124	1/8, 1/4		1.7725	-6.787	5.843	1.6428	-8.885	5.748	-1.117	1.358
		$\sqrt{2}/8, \sqrt{2}/4$		1.7563	-6.788	5.841	1.6750	-8.425	5.795	-1.115	1.352

продолжение на следующей странице

набор	$M$	$a_a$	$a_b$	$\mathcal{E} \cdot 10^2$	$U_{\min}, \text{K}$	$r_{\text{eq}}$	$\mathcal{E}' \cdot 10^2$	$U'_{\min}, \text{K}$	$r'_{\text{eq}}$	$c_6$	$\alpha_{iso}$
		1/4, 1/2		1.7543	-6.789	5.839	1.7105	-7.837	5.777	-1.101	1.321
L3+A3+B3	108	1/4	$\sqrt{2}/4$	1.7484	-6.961	5.817	1.0482	-21.609	5.488		
		1/4	1/2	1.7391	-6.973	5.810	1.1308	-21.520	5.444		
		1/4	$\sqrt{2}/2$	1.7365	-6.940	5.812	1.2528	-18.788	5.448		
		1/4	1	1.7404	-6.888	5.819	1.3866	-14.704	5.491		
L3+A3+B33	124	1/4	$\sqrt{2}/4, \sqrt{2}/2$	1.7326	-6.990	5.811	0.5799	-30.656	5.359		
		1/4	1/2, 1	1.7314	-6.992	5.808	0.8290	-27.636	5.338		
		1/4	$\sqrt{2}/2, \sqrt{2}$	1.7320	-6.967	5.808	1.0413	-23.622	5.376		
L3+A3+B333	140	1/4	$\sqrt{2}/4, \sqrt{2}/2, \sqrt{2}$	1.7297	-6.995	5.810	0.3480	-34.471	5.317		
L4	110			1.9724	-3.591	6.150	1.9685	-3.593	6.150	-0.898	1.023
L4+A4	160	1/8		1.8055	-6.375	5.899	1.7204	-8.321	5.823	-1.101	1.342
		$\sqrt{2}/8$		1.7715	-6.759	5.853	1.7153	-8.175	5.769	-1.115	1.351
		1/4		1.7542	-6.888	5.826	1.7144	-7.736	5.738	-1.097	1.311
		$\sqrt{2}/4$		1.7647	-6.412	5.829	1.7452	-6.678	5.786	-1.026	1.206
		$a_e$		1.7534	-6.846	5.823	1.7201	-7.498	5.745	-1.085	1.290
		$a_{c_6}$		1.7716	-6.757	5.853	1.7154	-8.177	5.769	-1.115	1.351
L4+A5	182	1/4		1.7477	-6.928	5.819	1.6890	-8.191	5.684	-1.097	1.311
		$\sqrt{2}/4$		1.7603	-6.448	5.825	1.7305	-6.868	5.759	-1.026	1.206
		$a_e$									
		$a_{c_6}$		1.7640	-6.846	5.839	1.6793	-9.049	5.695	-1.115	1.351

продолжение на следующей странице

Продолжение таблицы 5

набор	$M$	$a_a$	$a_b$	$\mathcal{E} \cdot 10^2$	$U_{\min}, \text{K}$	$r_{\text{eq}}$	$\mathcal{E}' \cdot 10^2$	$U'_{\min}, \text{K}$	$r'_{\text{eq}}$	$c_6$	$\alpha_{iso}$
L4+A4+B4	185	1/4	$\sqrt{2}/4$	1.7341	-6.996	5.811	1.3190	-15.369	5.622		
		1/4	1/2	1.7291	-7.010	5.806	1.3444	-16.167	5.570		
		1/4	$\sqrt{2}/2$	1.7266	-7.003	5.805	1.4103	-14.992	5.551		
		1/4	1	1.7275	-6.980	5.808	1.4891	-12.590	5.571		
L4+A4+B44	210	1/4	1/2, 1	1.7235	-7.016	5.805	1.1320	-20.771	5.475		
L5	182			1.8818	-4.363	5.999	1.8786	-4.366	5.997	-0.968	1.113
L5+A5	254	1/4		1.7376	-6.951	5.816	1.7107	-7.556	5.758	-1.098	1.315
		$\sqrt{2}/4$		1.7529	-6.499	5.820	1.7373	-6.778	5.784	-1.026	1.207
		$a_{c_6}$		1.7502	-6.864	5.837	1.7099	-7.876	5.784	-1.116	1.354
L5+A5+B5	290	1/4	$\sqrt{2}/2$	1.7211	-7.026	5.803	1.5077	-12.345	5.655		

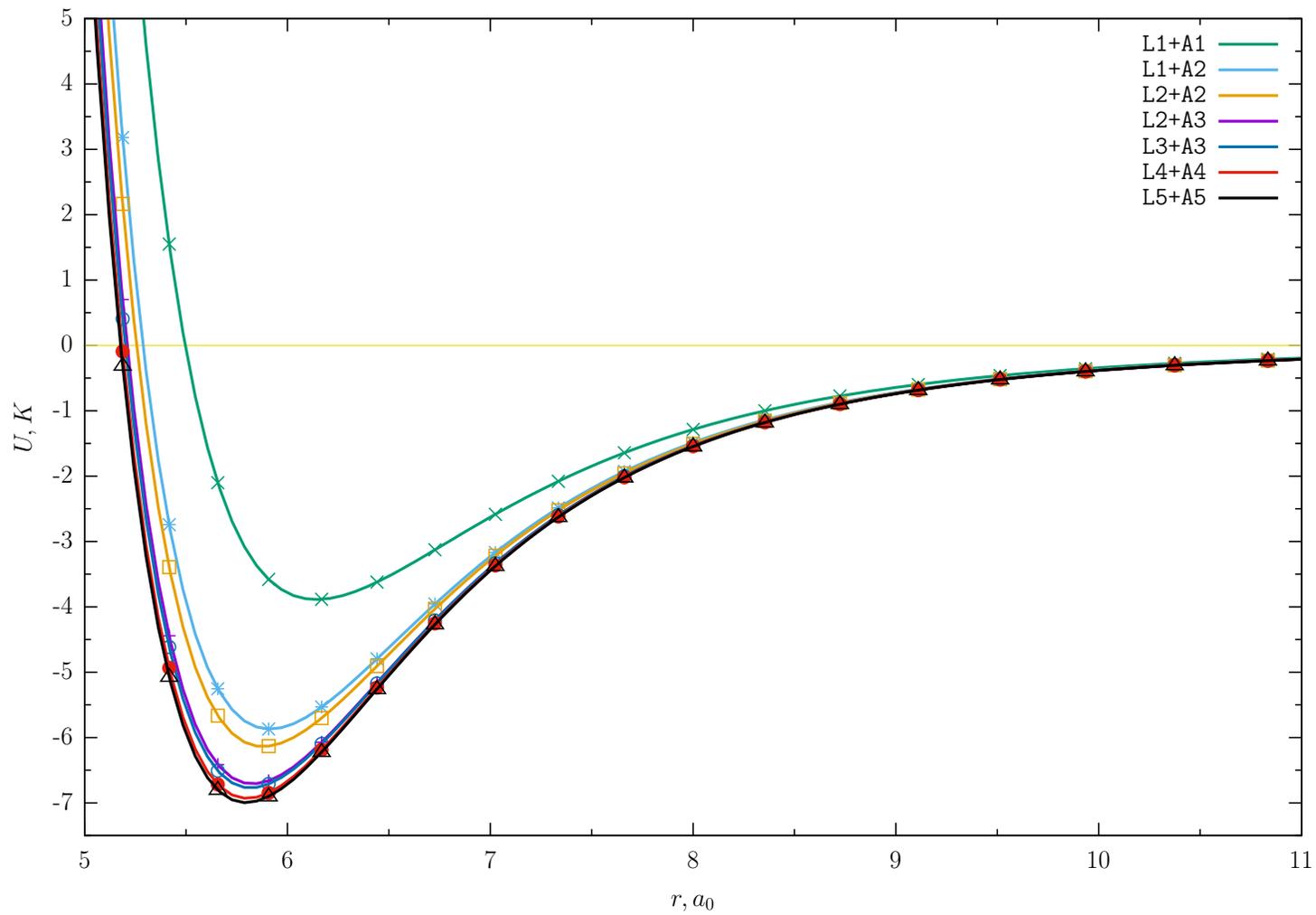


Рис. 2: Потенциал взаимодействия  $\text{Ne}_2$  в окрестности минимума, рассчитанный MP2 с различными наборами ( $a_a = 0.25$ ). Интерполяция кубическими сплайнами

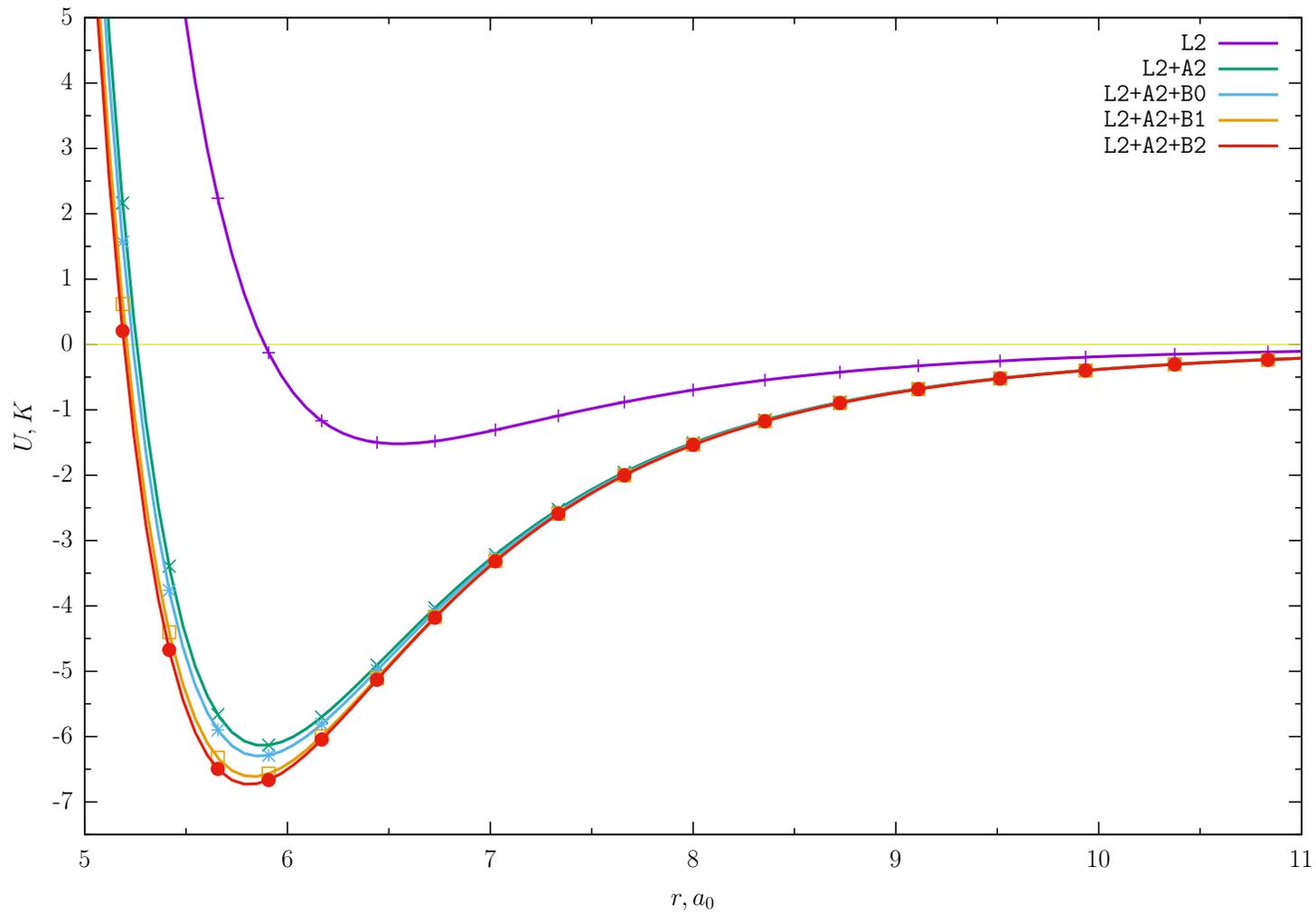


Рис. 3: Потенциал взаимодействия  $\text{Ne}_2$  в окрестности минимума, рассчитанный MP2 с различными наборами ( $a_a = 0.25, a_b = 0.5$ ). Интерполяция кубическими сплайнами

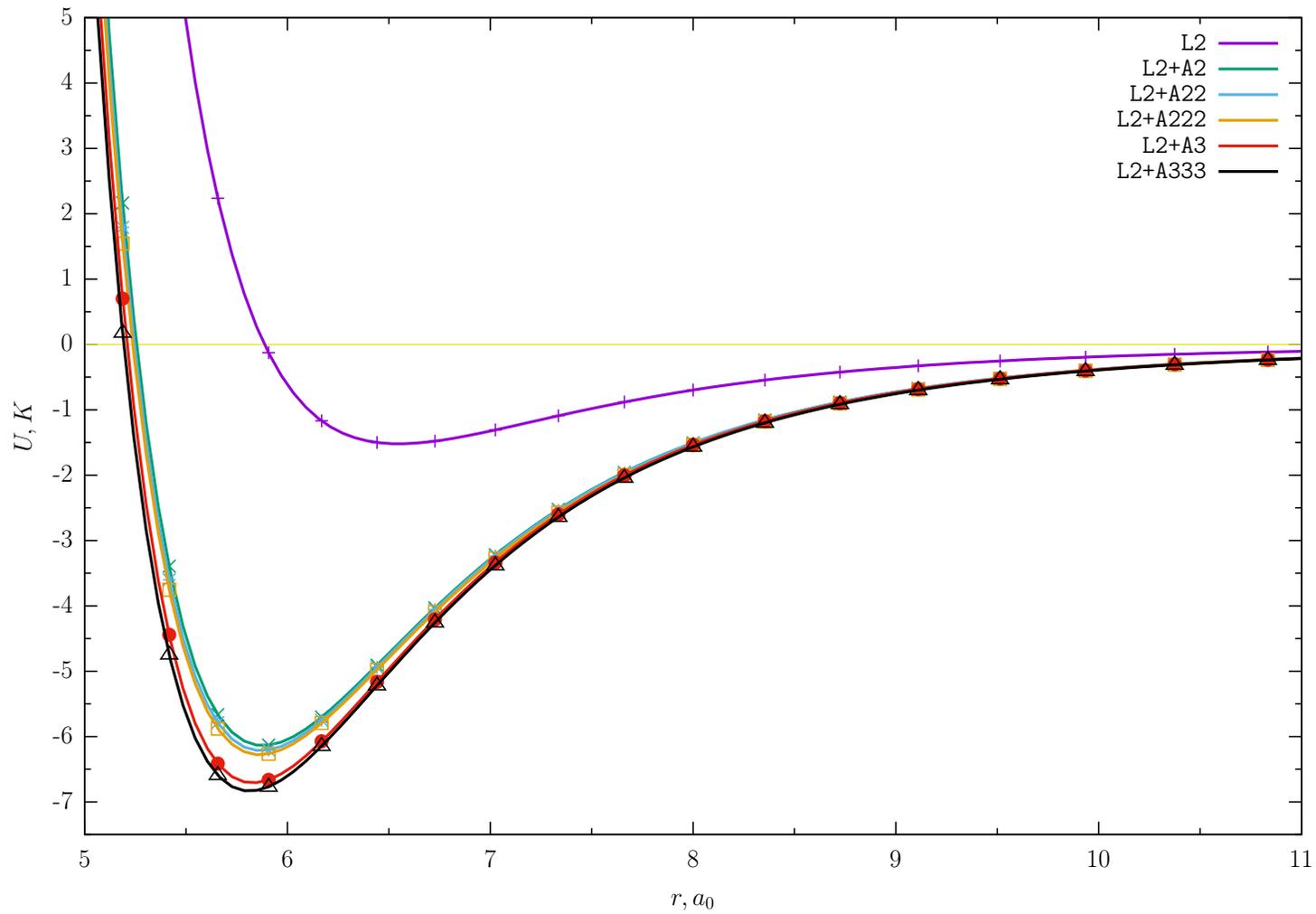


Рис. 4: Потенциал взаимодействия  $\text{Ne}_2$  в окрестности минимума, рассчитанный MP2 с различными наборами ( $a_a = 0.25$  в A2, A3; 0.25, 0.5 в A22; 0.125, 0.25, 0.5 в A222, A333). Интерполяция кубическими сплайнами

## 4 Обсуждение результатов

Из полученных данных легко видеть, что без добавочных функций глубина ямы недооценивается в разы, эта ошибка уменьшается в ряду исходных наборов, но слишком медленно, чтобы этим можно было удовлетвориться. Уже один слой элементарных гауссовых функций с теми же угловыми моментами, что и в исходном наборе, резко уменьшает ошибку и (за исключением L1+A1) приближает потенциальную кривую к пределу (рис. 2). Рассмотрение наборов, включающих функции с угловым моментом на единицу больше, показывает, что вклад в улучшение от добавочных функций слабо зависит (в определённых пределах) от набора, к которому они добавляются.

Размер поправки на суперпозиционную ошибку того же порядка, что и глубина ямы и может превышать её, при использовании связевых функций (рис. 3) она может быть в 7 (!) раз больше. Основной вклад связевые функции вносят на малых межатомных расстояниях, однако от их применения вполне можно было бы отказаться, так как достичь того же уровня точности в области равновесных расстояний можно при использовании чисто атомных наборов, включающих функции с угловым моментом на единицу больше, чем в рассмотренных наборах со связевыми функциями, при этом чисто атомные наборы вносят меньшую суперпозиционную ошибку.

Добавление большего числа слоёв (рис. 4) мало улучшает точность, но сильно увеличивает вычислительные затраты.

В заключение, полученные наборы были применены для расчёта энергии системы более совершенными (вплоть до полного КВ) методами (рис. 5), из чего можно видеть важность остальных вкладов для количественного описания системы, в частности, для рассматриваемого набора, сочетающего неплохую точность с разумным раз-

мером, получаются следующие значения равновесной длины связи и глубины ямы:

метод	$r_{\text{eq}}$	$U_{\text{min}}, \text{K}$
MP2	5.918	-6.133
CCSD	5.784	-7.961
CCSD(T)	5.678	-9.078
Full CI	5.730	-9.452

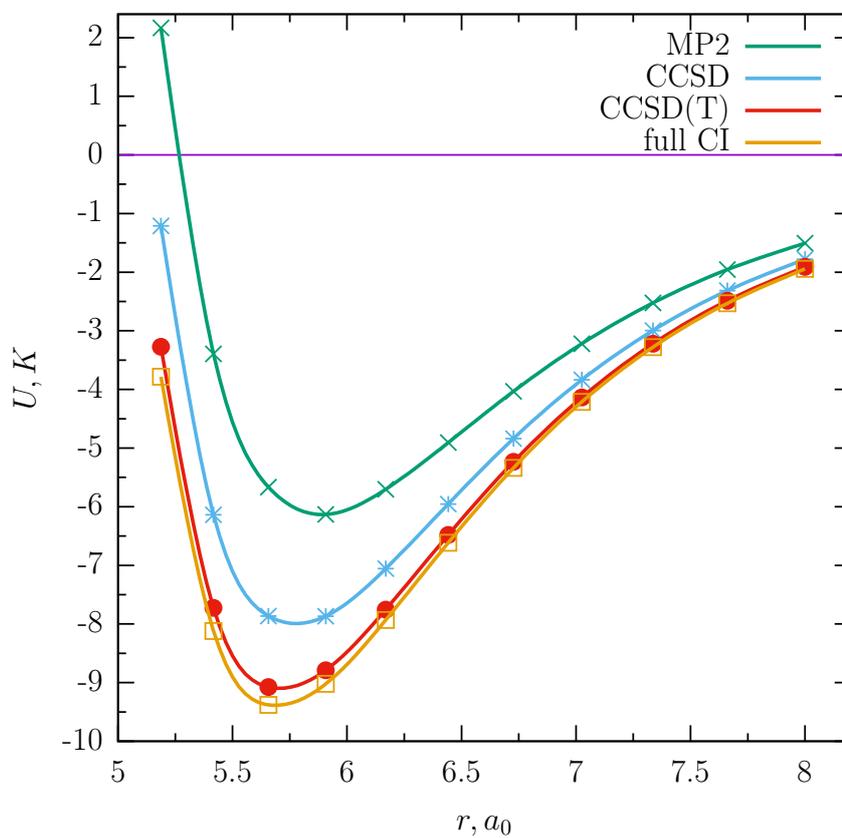


Рис. 5: Потенциал взаимодействия  $\text{Ne}_2$  в окрестности минимума, рассчитанный в различных приближениях с набором L2+A2 ( $a_a = 0.25$ )  
Интерполяция кубическими сплайнами

## 5 Выводы

- Наше исследование подтверждает, что для точного описания взаимодействия в системе  $\text{Ne}_2$  необходимо добавление в базисный набор особым образом подобранных функций, поскольку даже при использовании наилучших корреляционно-согласованных наборов получающаяся ошибка недопустимо велика.
- Уже один слой добавочных атомных функций с угловым моментом вплоть до наибольшего, присутствующего в исходном наборе (а лучше, на единицу больше), обеспечивает вполне разумную точность. Оптимальной экспонентой в этом случае можно считать 0.25. Включение большего числа слоёв слабо увеличивает точность, но сильно увеличивает затраты.
- Использование связевых функций даёт улучшения, но вносит большую суперпозиционную ошибку. От них можно отказаться, если использовать чисто атомные наборы, включающие функции с угловым моментом на единицу больше.
- Наилучшими с точки зрения соотношения затрат мы считаем следующие наборы:

набор	$M/\text{атом}$	$U_{\min}, \text{К}$	% от предела MP2 по [17]
(L1+A1)	9	-3.887	54.4
L1+A2	14	-5.883	82.4
L2+A2	23	-6.133	85.9
L2+A3	30	-6.676	93.5
L3+A3	46	-6.733	94.3
L3+A4	55	-6.870	96.2
L4+A4	80	-6.888	96.5
L4+A5	91	-6.928	97.0
L5+A5	127	-6.951	97.4

## Список литературы

- [1] A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories / K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople et al. // Chemical Physics Letters. 1989. Vol. 157, no. 6. P. 479–483.
- [2] Dunning T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // The Journal of Chemical Physics. 1989. Vol. 90, no. 2. P. 1007–1023.
- [3] Laikov D. N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules // Chemical Physics Letters. 2005. Vol. 416, no. 1–3. P. 116–120.
- [4] Boys S., Bernardi F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors // Molecular Physics. 1970. Vol. 19, no. 4. P. 553–566.
- [5] Møller C., Plesset M. S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems // Physical Review. 1934. Vol. 46. P. 618–622.
- [6] Wang S. C. The mutual energy of two hydrogen atoms // Physikalische Zeitschrift. 1927. Vol. 28. p. 663.
- [7] Slater J. C. The Normal State of Helium // Physical Review. 1928. Vol. 32. P. 349–360.
- [8] Eisenschitz R., London F. Über das Verhältnis der van der Waalsschen Kräfte zu den homöopolaren Bindungskräften // Zeitschrift für Physik. 1930. Vol. 60, no. 7. P. 491–527.
- [9] Calculation of the Attractive He Pair Potential / H. F. Schaefer, D. R. McLaughlin, F. E. Harris et al. // Physical Review Letters. 1970. Vol. 25. P. 988–990.

- [10] Bertocini P., Wahl A. C. *Ab Initio* Calculation of the Helium-Helium  $^1\Sigma_g^+$  Potential at Intermediate and Large Separations // Physical Review Letters. 1970. Vol. 25. P. 991–994.
- [11] Liu B., McLean A. D. Accurate calculation of the attractive interaction of two ground state helium atoms // The Journal of Chemical Physics. 1973. Vol. 59, no. 8. P. 4557–4558.
- [12] Liu B., McLean A. D. The interacting correlated fragments model for weak interactions, basis set superposition error, and the helium dimer potential // The Journal of Chemical Physics. 1989. Vol. 91, no. 4. P. 2348–2359.
- [13] Aziz R. A., McCourt F. R., Wong C. C. A new determination of the ground state interatomic potential for  $\text{He}_2$  // Molecular Physics. 1987. Vol. 61, no. 6. P. 1487–1511.
- [14] The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty. URL: <http://physics.nist.gov/cuu>.
- [15] Anderson J. B. An exact quantum Monte Carlo calculation of the helium–helium intermolecular potential. II // The Journal of Chemical Physics. 2001. Vol. 115, no. 10. P. 4546–4548.
- [16] Woon D. E. Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. V. The determination of accurate ab initio intermolecular potentials for  $\text{He}_2$ ,  $\text{Ne}_2$ , and  $\text{Ar}_2$  // The Journal of Chemical Physics. 1994. Vol. 100, no. 4. P. 2838–2850.
- [17] van Mourik T., Dunning T. H. A new ab initio potential energy curve for the helium dimer // The Journal of Chemical Physics. 1999. Vol. 111, no. 20. P. 9248–9258.

- [18] Tao F.-M., Pan Y.-K. Møller–Plesset perturbation investigation of the He<sub>2</sub> potential and the role of midbond basis functions // The Journal of Chemical Physics. 1992. Vol. 97, no. 7. P. 4989–4995.
- [19] van Mourik T., van Lenthe J. H. Benchmark full configuration interaction calculations on the helium dimer // The Journal of Chemical Physics. 1995. Vol. 102, no. 19. P. 7479–7483.
- [20] Slater J. C. Atomic Shielding Constants // Physical Review. 1930. Vol. 36. P. 57–64.
- [21] Clementi E., Raimondi D. L. Atomic Screening Constants from SCF Functions // The Journal of Chemical Physics. 1963. Vol. 38, no. 11. P. 2686–2689.
- [22] Boys S. F. Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System // Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 1950. Vol. 200, no. 1063. P. 542–554.
- [23] McWeeny R. Gaussian Approximations to Wave Functions // Nature. 1950. Vol. 166. P. 21–22.
- [24] Hehre W. J., Stewart R. F., Pople J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. I. Use of Gaussian Expansions of Slater-Type Atomic Orbitals // The Journal of Chemical Physics. 1969. Vol. 51, no. 6. P. 2657–2664.
- [25] Hariharan P. C., Pople J. A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies // Theoretica Chimica Acta. 1973. Vol. 28, no. 3. P. 213–222.

- [26] Almlöf J., Taylor P. R. General contraction of Gaussian basis sets. I. Atomic natural orbitals for first- and second-row atoms // The Journal of Chemical Physics. 1987. Vol. 86, no. 7. P. 4070–4077.
- [27] The impact of higher polarization basis functions on molecular ab initio results. I. The ground state of F<sub>2</sub> / K. Jankowski, R. Becherer, P. Scharf et al. // The Journal of Chemical Physics. 1985. Vol. 82, no. 3. P. 1413–1419.
- [28] Kendall R. A., Dunning Jr. T. H., Harrison R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions // The Journal of Chemical Physics. 1992. Vol. 96, no. 9. P. 6796–6806.
- [29] van de Bovenkamp J., van Duijneveldt F. B. MRCI calculations on the helium dimer employing an interaction optimized basis set // The Journal of Chemical Physics. 1999. Vol. 110, no. 23. P. 11141–11151.
- [30] Shavitt I. The Method of Configuration Interaction // Methods of Electronic Structure Theory / Ed. by H. F. Schaefer. Boston, MA: Springer US, 1977. P. 189–275.
- [31] Paldus J., Čížek J., Shavitt I. Correlation Problems in Atomic and Molecular Systems. IV. Extended Coupled-Pair Many-Electron Theory and Its Application to the BH<sub>3</sub> Molecule // Physical Review A. 1972. Vol. 5. P. 50–67.
- [32] Purvis III G. D., Bartlett R. J. A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples // The Journal of Chemical Physics. 1982. Vol. 76, no. 4. P. 1910–1918.
- [33] Schrödinger E. Quantisierung als Eigenwertproblem // Annalen der Physik. 1926. Vol. 385, no. 13. P. 437–490.

- [34] Laikov D. N. A new parametrizable model of molecular electronic structure // The Journal of Chemical Physics. 2011. Vol. 135, no. 13. p. 134120.