

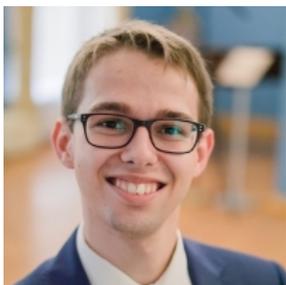
Лаборатория квантовой химии ПИЯФ: развитие технологий моделирования электронной структуры

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



Андрей Вениаминович Зайцевский

доктор физ.-мат. наук, рук. группы в ЛКХ ПИЯФ, глав. науч. сотр. Химфака МГУ



Александр Витальевич Олейниченко

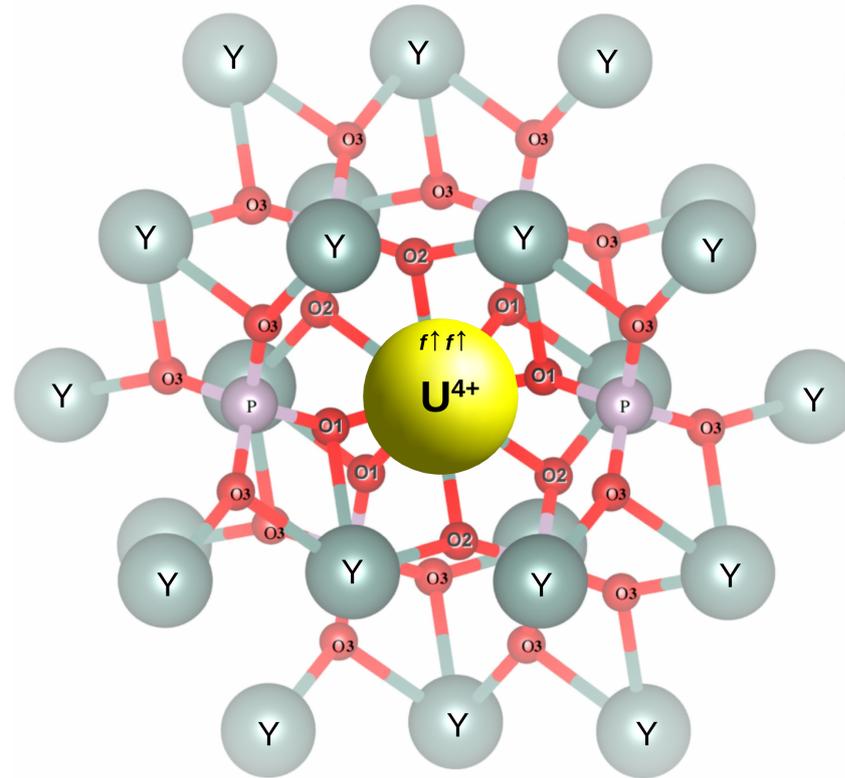
канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. ЛКХ ПИЯФ



Артём Сергеевич Румянцев

студент СПбГУ, старший лаборант ЛКХ ПИЯФ

Основной объект исследований – атомы, молекулы, кристаллы *d*- и *f*-элементов



Пример:

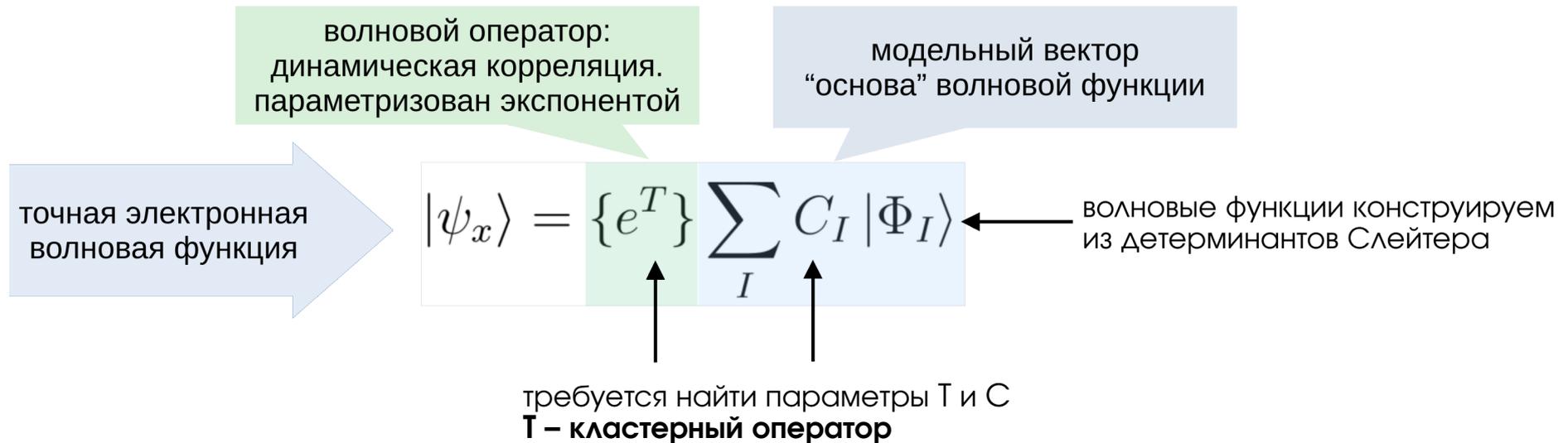
примесные катионы урана U^{4+}
в кристаллах минерала
ксенотима YPO_4

переходные элементы, лантаниды и актиниды – наиболее сложные для моделирования элементы:

- *s, p, d, f* оболочки атомов близки по энергии и пространственной локализации
- два и более электрона на открытых оболочках
- очень высокая плотность электронных состояний
- релятивистские эффекты (спин-орбита, Брейт) + КЭД → **псевдопотенциалы**
- сложная структура волновых функций → **только multireference методы**
- десятки и сотни электронов → **только размерно-согласованные методы**

Основной инструмент – метод связанных кластеров

Волновая функция в методе связанных кластеров:



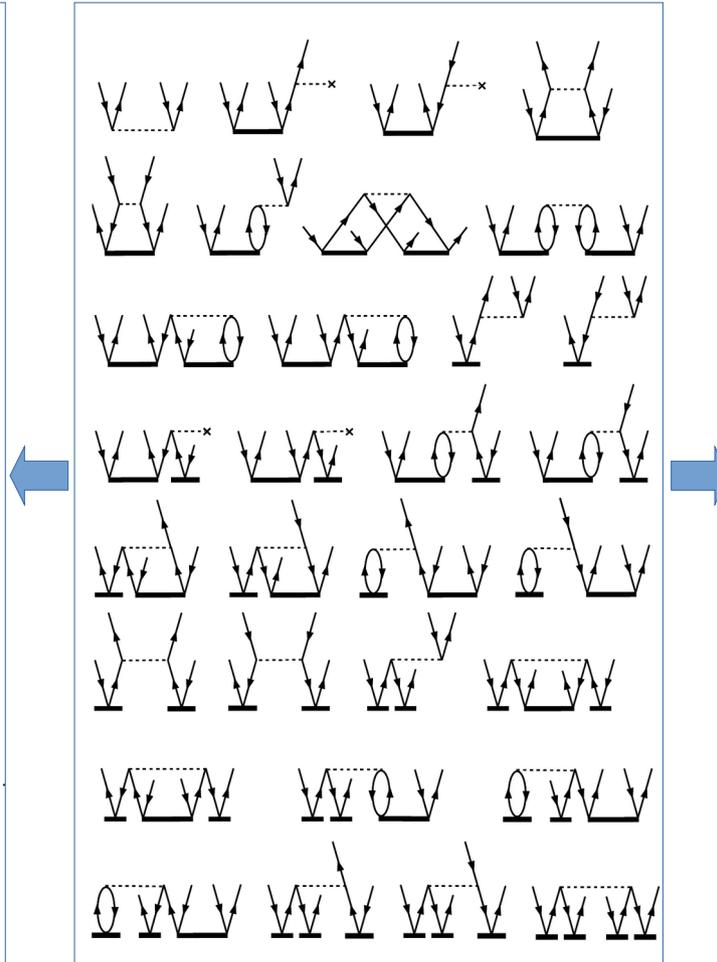
- когда применим – **самый точный метод моделирования**
- на данный момент – до трёх неспаренных электронов над замкнутой оболочкой
- один расчет → десятки состояний
- систематический подход к построению последовательно улучшаемых приближений
- вычислительная сложность от $O(N^6)$ → **нужны эффективные программы**

Основной инструмент – метод связанных кластеров

Просто для примера – уравнения метода связанных кластеров для основного состояния в приближении одно- и двукратных возбуждений (CCSD)

$$\begin{aligned}
 & \langle ab||ij \rangle + \hat{P}(ab) \sum_c f_{bc} t_{ij}^{ac} - \hat{P}(ij) \sum_k f_{kj} t_{ik}^{ab} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{cd} \langle ab||cd \rangle t_{ij}^{cd} + \frac{1}{2} \sum_{kl} \langle kl||ij \rangle t_{kl}^{ab} + \hat{P}(ij|ab) \sum_{kc} \langle kb||cj \rangle t_{ik}^{ac} \\
 & + \frac{1}{4} \sum_{klcd} \langle kl||cd \rangle t_{ij}^{cd} t_{kl}^{ab} + \hat{P}(ij) \sum_{klcd} \langle kl||cd \rangle t_{ik}^{ac} t_{jl}^{bd} \\
 & - \frac{1}{2} \hat{P}(ij) \sum_{klcd} \langle kl||cd \rangle t_{ik}^{dc} t_{lj}^{ab} - \frac{1}{2} \hat{P}(ab) \sum_{klcd} \langle kl||cd \rangle t_{ik}^{ac} t_{lj}^{db} \\
 & + \hat{P}(ij) \sum_c \langle ab||cj \rangle t_i^c - \hat{P}(ab) \sum_k \langle kb||ij \rangle t_k^a - \hat{P}(ij) \sum_{kc} f_{kc} t_i^c t_{kj}^{ab} \\
 & - \hat{P}(ab) \sum_{kc} f_{kc} t_k^a t_{ij}^{cb} + \hat{P}(ij|ab) \sum_{kcd} \langle ak||cd \rangle t_i^c t_{kj}^{db} \\
 & - \hat{P}(ij|ab) \sum_{klc} \langle kl||ic \rangle t_k^a t_{lj}^{cb} - \frac{1}{2} \hat{P}(ab) \sum_{kcd} \langle kb||cd \rangle t_k^a t_{ij}^{cd} \\
 & + \frac{1}{2} \hat{P}(ij) \sum_{klc} \langle kl||cj \rangle t_i^c t_{kl}^{ab} + \hat{P}(ab) \sum_{kcd} \langle ka||cd \rangle t_k^c t_{ij}^{db} \\
 & - \hat{P}(ij) \sum_{klc} \langle kl||ci \rangle t_k^c t_{lj}^{ab} + \sum_{cd} \langle ab||cd \rangle t_i^c t_j^d + \sum_{kl} \langle kl||ij \rangle t_k^a t_l^b \\
 & - \hat{P}(ij|ab) \sum_{kc} \langle kb||cj \rangle t_i^c t_k^a + \frac{1}{2} \sum_{klcd} \langle kl||cd \rangle t_i^c t_j^d t_{kl}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{klcd} \langle kl||cd \rangle t_k^a t_l^b t_{ij}^{cd} \\
 & - \hat{P}(ij|ab) \sum_{klcd} \langle kl||cd \rangle t_i^c t_k^a t_{lj}^{db} - \hat{P}(ij) \sum_{klcd} \langle kl||cd \rangle t_k^c t_l^d t_{ij}^{ab} \\
 & - \hat{P}(ab) \sum_{klcd} \langle kl||cd \rangle t_k^c t_l^d t_{ij}^{ab} + \hat{P}(ab) \sum_{kcd} \langle kb||cd \rangle t_i^c t_k^a t_j^d \\
 & + \hat{P}(ij) \sum_{klc} \langle kl||cj \rangle t_i^c t_k^a t_l^b + \sum_{klcd} \langle kl||cd \rangle t_i^c t_j^d t_k^a t_l^b = 0 \quad (\text{for all } i > j, a > b).
 \end{aligned}$$

алгебраическое
представление уравнений
метода весьма громоздко



компактные диаграммы
типа фейнмановских
= правила суммирования

```

// D2a
reorder("pp", "ppr_", "21");
mult("t2c", "ppr_", "r1", 1);
perm("r1", "(34)");
update("t2nw", 1.0, "r1");
restore_stack_pos(pos);

// D2b
reorder("t2c", "t2cr_", "3412");
mult("t2cr_", "hh", "r1", 1);
reorder("r1", "r2", "3412");
perm("r2", "(12)");
update("t2nw", -1.0, "r2");
restore_stack_pos(pos);

// D2c
timer_start("mult_pppp");
mult("ppppr", "t2c", "$r1", 2);
timer_stop("mult_pppp");
reorder("$r1", "r2", "3412");
update("t2nw", 0.5, "r2");
restore_stack_pos(pos);

// D2d
reorder("t2c", "r1", "3412");
mult("hhhh", "r1", "r2", 2);
update("t2nw", 0.5, "r2");
restore_stack_pos(pos);
    
```

вычисление диаграмм
напрямую реализовано в
программах

Реализация метода связанных кластеров – программа EXP-T

master 1 branch 0 tags Go to file Code

aoleynichenko model space properties for 1h2p + 3h0p sector 70ea5d6 22 days ago 51 commits

docs	ih-imms in manual	28 days ago
examples	testing with ctest + refactoring of CC iterative solution in all sectors	last month
openblas	testing with ctest + refactoring of CC iterative solution in all sectors	last month
src	model space properties for 1h2p + 3h0p sector	22 days ago
test	model space properties for 1h2p + 3h0p sector	22 days ago
CMakeLists.txt	model space properties for 1h2p + 3h0p sector	22 days ago
COPYING	first public release	2 years ago
COPYING.LESSER	first public release	2 years ago
README.md	Update README.md	2 years ago

README.md

The EXP-T program package is designed for high-precision modeling of molecular electronic structure using the relativistic Fock space multireference coupled cluster method (FS-RCC). EXP-T is written from scratch in the C99 programming language and is currently focused on Unix-like systems.

Webpage of the EXP-T project:

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

Google Groups:

<https://groups.google.com/d/forum/exp-t-program>

About

The EXP-T program package is designed for high-precision modeling of molecular electronic structure using the relativistic Fock space multireference coupled cluster method (FS-RCC). EXP-T is written from scratch in the C99 programming language and is currently focused on Unix-like systems.

Readme
LGPL-3.0, GPL-3.0 licenses found
8 stars
2 watching
1 fork

Releases

No releases published
No packages published

Languages

Fortran	48.2%	Assembly	26.0%
C	23.9%	Makefile	0.8%
C++	0.4%	CMake	0.4%
Other	0.3%		

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

Чем можно заняться? Основные направления исследований

- **новые модели электронной структуры** в рамках теории связанных кластеров для многомерных модельных пространств (multireference coupled cluster theory)
- новые подходы к **решению проблемы сходимости** кластерных уравнений (промежуточные гамильтонианы – IH-FSCC, улучшенный DIIS)
- **аналитические матрицы плотности** (в т.ч. перехода) для возбужденных электронных состояний
- **визуализация электронных переходов**
- **новые подходы к расчёту матричных элементов** операторов свойств
- **пакет программ EXP-T** для моделирования электронной структуры методом связанных кластеров
- **библиотека LIBGRPP** для вычисления матричных элементов оператора обобщенного псевдопотенциала на гауссовых базисных функциях
- **приложения:**
 - дефекты в твёрдом теле – кристаллы *d*- и *f*-элементов
 - лазерно-охлаждаемые молекулы
 - экзотические тяжелые молекулы (ThO, UO₂, RaF, AcO⁺, AcOH⁺, ...)

Публикации 2021-2022

- Generalized relativistic small-core pseudopotentials accounting for quantum electrodynamic effects: construction and pilot applications
A. Zaitsevskii, N. S. Mosyagin, A. V. Oleynichenko, E. Eliav
arXiv:2208.12296 (physics.atom-ph) (2022)
- Radium-containing molecular cations amenable for laser cooling.
T. Isaev, D. Makinskii, A. Zaitsevskii
Chem. Phys. Lett. 807, 140078 (2022)
- Ionization potentials and electron affinities of Rg, Cn, Nh, and Fl superheavy elements
M. Y. Kaygorodov, D. P. Usov, E. Eliav, Y. S. Kozhedub, A. V. Malyshev, A. V. Oleynichenko, V. M. Shabaev, L. V. Skripnikov, A. V. Titov, I. I. Tupitsyn, A. V. Zaitsevskii
Phys. Rev. A, 105(6), 062805 (2022)
- The $\alpha^3\Sigma^+$ state of KCs revisited: hyperfine structure analysis and potential refinement
V. Kruminis, M. Tamanis, R. Ferber, A. V. Oleynichenko, L. V. Skripnikov, A. Zaitsevskii, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, A. Pashov
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 283, 108124 (2022)
- Effect of the neutron quadrupole distribution in the TaO⁺ cation
G. Penyazkov, L. V. Skripnikov, A. V. Oleynichenko, A. V. Zaitsevskii
Chem. Phys. Lett., 793, 139448 (2022)
- Laser-coolable AcOH⁺ ion for CP-violation searches
A. V. Oleynichenko, L. V. Skripnikov, A. V. Zaitsevskii, V. V. Flambaum
Phys. Rev. A, 105(2), 022825 (2022)
- Accurate ab initio calculations of RaF electronic structure appeal to more laser-spectroscopical measurements
A. V. Zaitsevskii, L. V. Skripnikov, N. S. Mosyagin, T. Isaev, R. Berger, A. A. Breier, T. F. Giesen
J. Chem. Phys. 156(4), 044306 (2022)

Публикации 2021-2022

- Large shape staggering in neutron-deficient Bi isotopes
A. Barzakh, ... , A. V. Oleynichenko, L. V. Skripnikov, A. V. Zaitsevskii et al
Phys. Rev. Lett. 127(19), 192501 (2021)
- Relativistic Fock space coupled-cluster study of bismuth electronic structure to extract the Bi nuclear quadrupole moment
L. V. Skripnikov, A. V. Oleynichenko, A. V. Zaitsevskii, D. E. Maison, A. E. Barzakh
Phys. Rev. C 104(3), 034316 (2021)
- Electron affinity of oganesson
M. Y. Kaygorodov, L. V. Skripnikov, I. I. Tupitsyn, E. Eliav, Y. S. Kozhedub, A. V. Malyshev, A. V. Oleynichenko, V. M. Shabaev, A. V. Titov, A. V. Zaitsevskii
Phys. Rev. A 104(1), 012819 (2021)
- Fourier-transform spectroscopy and relativistic electronic structure calculation on the $c^3\Sigma^+$ state of KCs
A. Kruzins, V. Krumins, M. Tamanis, R. Ferber, A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 276, 107902 (2021)
- Ab initio relativistic treatment of the $\alpha^3\Pi - X^1\Sigma^+$, $a'^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ and $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ systems of the CO molecule
N. S. Mosyagin, A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, A. V. Kudrin, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 263, 107532 (2021)
- Ab initio study and assignment of electronic states in molecular RaCl
T. A. Isaev, A. V. Zaitsevskii, A. Oleynichenko, E. Eliav, A. A. Breier, T. F. Giesen, R. F. Garcia Ruiz, R. Berger
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 269, 107649 (2021)
- Axion-mediated electron-electron interaction in ytterbium monohydroxide molecule
D. E. Maison, L. V. Skripnikov, A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii
J. Chem. Phys. 154, 224303 (2021)

Как с нами связаться

- **Веб-сайт лаборатории:**

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

- **Александр Витальевич Олейниченко**

alexvoley nichenko@gmail.com

oley nichenko_av@pnpi.nrcki.ru