

01

## Энергия корреляции двухатомных молекул в пределе полного базиса из дистрибутивных гауссовых $s$ -функций

© В.Н. Глушков, С.И. Фесенко

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара,  
49000 Днепр, Украина

e-mail: v\_n\_glushkov@yahoo.com, sergey.fesenko@gmail.com

Поступила в редакцию 12.02.2022 г.

В окончательной редакции 31.05.2022 г.

Принята к публикации 31.05.2022 г.

Исследованы возможности дистрибутивных гауссовых  $s$ -функций для оценки корреляционной энергии второго порядка (MP2) в пределе полного базиса. В отличие от стандартных атом-центрированных предлагаемых базисов состоят из функций, распределенных вдоль молекулярной оси, и функций, центрированных вне этой оси (off-axis functions). Мы предлагаем и исследуем возможности одной из моделей выбора центровки таких функций. Модель характеризуется совокупностью поднаборов off-axis  $s$ -функций, равномерно распределенных вдоль окружностей, плоскости которых перпендикулярны молекулярной оси. Параметры функций определяются минимизацией энергии Хартри-Фока (для функций, расположенных вдоль молекулярной оси) и минимизацией функционала Хиллера для off-axis  $s$ -функций. Полученные последовательности базисов в сочетании с известными моделями экстраполяции применяются для предсказания энергии MP2 в пределе полного базиса. Эффективность моделей демонстрируется на примере расчета энергии MP2 простых молекул  $H_2$  и LiH.

**Ключевые слова:** дистрибутивные off-axis функции, энергия корреляции, модели экстраполяции.

DOI: 10.21883/OS.2022.09.53288.3292-22

### Введение

Современные методы квантовой химии стали настолько изощренными, что основным источником ошибок в расчетах *ab initio* рассматривается неполнота одночастичных базисов. Поэтому методы, направленные на построение новых базисов, так же как и расчеты молекулярных свойств в пределе полных базисов, являются актуальными на протяжении долгого времени. При этом информация о сходимости неэмпирических методов для расчета характеристик системы является чрезвычайно важной, так как позволяет провести экстраполяцию и оценить погрешности в расчетах больших систем, где базисы, доставляющие результаты, близкие к базисному пределу, не могут быть реализованы. Известно, что сходимость корреляционной энергии с увеличением размерности базиса более медленная, чем сходимость энергии в приближении Хартри-Фока (ХФ). В одном из подходов для ускорения сходимости используют базисы, которые явно зависят от межэлектронного расстояния  $r_{12}$ , так называемые схемы R12 и F12 [1–3]. Различные экстраполяционные техники, которые позволяют оценить энергию корреляции в пределе полного базиса, можно рассматривать как альтернативный подход [4–17]. В этом случае для экстраполяции достаточно рассчитать энергию корреляции, полученную в двух или трех базисах различной размерности (в зависимости от используемой модели). Следует отметить, что одним из важных моментов в построении таких базисов является концепция иерархии генерируемых функций, которая

ведет к систематическому улучшению результатов от одного уровня в иерархической лестнице к другому. Примером таких базисов, в частности, являются популярные корреляционно-согласованные (correlation-consistent) базисы aug-cc-pVXZ [18–20]. В данном обозначении  $X$  соответствует значению углового момента и называется кардинальным числом. Например,  $X = 2$  определяет базис double-zeta, aug-cc-pVDZ,  $X = 3$  соответствует базису triple-zeta, aug-cc-pVTZ и т.д. Иерархическая структура базиса может быть использована для построения экстраполяционных моделей, чтобы предсказать значения молекулярных характеристик, в частности энергии корреляции, в пределе полного базиса (CBS-complete basis set).

Цель данной работы — оценить возможности моделей дистрибутивных молекулярных базисов для предсказания значений молекулярных характеристик в пределе полного базиса. В частности, в работе рассматривается попытка построения таких оптимальных базисных наборов, состоящих из  $s$ -функций, центрированных вне молекулярной оси (off-axis functions) для определения энергии корреляции во втором порядке теории возмущений Меллера-Плессе (MP2). Полученные последовательности базисов в сочетании с популярными моделями экстраполяции применяются для предсказания энергии MP2 в пределе полного базиса. Обсуждаются вопросы выбора кардинальных чисел для дистрибутивных базисов. Эффективность моделей демонстрируется на примере расчета энергии MP2 простых молекул  $H_2$  и LiH.

## Модели экстраполяции

Как известно, в общем случае процедура экстраполяции — это перенос выводов, сделанных относительно какой-либо части объектов или явлений, на всю совокупность данных объектов. Применительно к нашей проблеме полного базиса процедура экстраполяции заключается в следующем: исследованное свойство  $E$  (например энергия, длина связи и т.д.) вычисляется на данном уровне теории (например MP2), используя по крайней мере три базиса (например, aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ и aug-cc-pVQZ). Затем полученные значения подгоняются под уравнение, которое определяется модельной функцией. В данной работе мы рассматривали три наиболее популярные модели:

$$E(k) = E_{\text{CBS}} + Fe^{-\beta k}, \quad (1)$$

$$E(k) = E_{\text{CBS}} + Fk^{-3}, \quad (2)$$

$$E(k) = E_{\text{CBS}} + Fk^{-\beta}. \quad (3)$$

Здесь  $E_{\text{CBS}}$  это значение энергии в пределе полного базиса (complete basis set),  $F$  и  $\beta$  — параметры модели,  $k$  — так называемое кардинальное число, связанное с базисом. Например, как отмечалось во введении, для aug-cc-pVDZ  $k = 2$ , для aug-cc-pVTZ  $k = 3$  и т.д.

Экспоненциальная форма (1) впервые рассматривалась в работе [7] и хорошо показала себя для определения энергии в приближении ХФ. Двухпараметрическая модель (2) была предложена в работе [11] для определения корреляционной энергии. Степенная экстраполяционная кривая (3) применялась в работах Wakowies [15].

Уравнения (1) и (3) содержат три параметра  $E_{\text{CBS}}$ ,  $F$  и  $\beta$ , тогда как уравнение (2) требует только два параметра  $E_{\text{CBS}}$  и  $F$ . Ниже на примере модельной функции (1) и базисов aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ и aug-cc-pVQZ ( $k = 2, 3, 4$ ) покажем, как можно определить указанные параметры. Для этого используются вычисленные ранее значения  $E(k) = E_k \rightarrow E_2, E_3, E_4$  в соответствующих базисах. С другой стороны, энергии могут быть определены экстраполяционными уравнениями (1), т.е.

$$\begin{aligned} E_2 &= E_{\text{CBS}} + Fe^{-2\beta}, \\ E_3 &= E_{\text{CBS}} + Fe^{-3\beta}, \\ E_4 &= E_{\text{CBS}} + Fe^{-4\beta}. \end{aligned} \quad (4)$$

Таким образом, мы имеем систему нелинейных уравнений (4) относительно неизвестных  $E_{\text{CBS}}$ ,  $F$  и  $\beta$ , которая для данного случая имеет аналитическое решение [21]:

$$\begin{aligned} E_{\text{CBS}} &= \frac{E_2 E_4 - E_3^2}{E_2 - 2E_3 + E_4}, \\ F &= \frac{E_2 - E_3^4}{(E_3 - E_4)^2 (E_2 - 2E_3 + E_4)}, \\ \beta &= \ln \frac{E_2 - E_3}{E_3 - E_4}. \end{aligned}$$

Аналогичным путем могут быть найдены параметры для других моделей экстраполяции. При этом соответствующие системы нелинейных уравнений, как правило, не имеют аналитического решения и их следует решать численно. Полезно отметить, что в литературе существуют online программы, которые для заданных значений энергий (или других свойств) и произвольных кардинальных чисел позволяют определить искомые характеристики в пределе полного базиса [21] (complete basis set limit extrapolation calculator).

## Обсуждение результатов

В первой части данного раздела рассматриваются вопросы построения базисов из сферических гауссовых функций

$$\begin{aligned} \chi_p(r) &= \exp[-\xi_p |r - R_p|^2] \\ &= \exp\{-\xi_p [(x - X_p)^2 + (y - Y_p)^2 + (z - Z_p)^2]\} \end{aligned} \quad (5)$$

для вычисления энергии корреляции,  $E^{(2)}$ , во втором порядке теории возмущений. Во второй части обсуждаются особенности экстраполяции дистрибутивных базисов, в частности вопросы выбора кардинальных чисел.

Дистрибутивные базисы имеют долгую историю и показали свою эффективность в расчетах энергии с волновой функцией ХФ [22,23] и функцией Coulson-Fischer [24]. Параметры экспонент  $\xi_p$  и центровки  $R_p$  определялись на основе разных подходов. В одном из них они были полностью оптимизированы из требования минимума энергии ХФ. В другом подходе параметры определялись при помощи так называемой ангармонической модели распределения [23]. При этом центровки функций располагались на молекулярной оси. Однако понятно, что корректное описание корреляционной энергии требует расширение базиса функциями, расположенными вне молекулярной оси, имитируя, таким образом, эффекты поляризации. Выбор простых молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{LiH}$  обусловлен существующими для них прецизионными расчетами энергий MP2 основного состояния [25]. Стоит также отметить, что применение дистрибутивных функций не ограничивается только  $s$ -функциями. Возможно также использовать гауссовы функции с большим квантовым числом углового момента. Однако в этом случае вариационная процедура будет иметь более сложный характер.

В данной работе мы предлагаем и исследуем возможности одной из моделей распределения таких функций. Она определяется поднаборами off-axis  $s$ -функций, равномерно распределенных вдоль окружностей, плоскости которых перпендикулярны молекулярной оси. Рисунок 1 позволяет наглядно представить такие наборы. Роль параметров, подлежащих определению, играют радиусы окружностей,  $\rho$ , и центровки положения плоскостей окружностей вдоль оси,  $Z_{\text{off}}$ . Количество функций  $N$  на окружности может быть различным.

**Таблица 1.** Последовательности базисных наборов из off-axis  $s$ -функций для основного состояния молекулы  $H_2$  при межатомном расстоянии  $R = 1.4 \text{ bohr}$ , полная энергия Хартри-Фока  $E^{HF}(30s) = -1.13362933 \text{ Hartree}$ , корреляционная энергия второго порядка  $E^{(2)}$  дана в milliHartree и рассчитана в базисах  $2 * (15s + k * 12_{\text{off}}) + 12_{\text{mid}}$ ,  $k$  — кардинальные числа

$k$	Структура базиса	$E^{(2)}$	$E^{(2)}/E^{(2)_{\text{exact}}}, \%$
	Дистрибутивный базис <sup>(a)</sup>		
1	$2 * (15s + 12_{\text{off}}) + 12_{\text{mid}}(66s)$	-32.121	93.84
2	$2 * (15s + 2 * 12_{\text{off}}) + 12_{\text{mid}}(90s)$	-33.429	97.66
3	$2 * (15s + 3 * 12_{\text{off}}) + 12_{\text{mid}}(114s)$	-33.649	98.30
4	$2 * (15s + 4 * 12_{\text{off}}) + 12_{\text{mid}}(138s)$	-33.776	98.67
5	$2 * (15s + 5 * 12_{\text{off}}) + 12_{\text{mid}}(162s)$	-33.850	98.89
	атом-центрированный базис <sup>(b)</sup>		
2	aug-cc-pVDZ	-27.29	79.73
3	aug-cc-pVTZ	-31.99	93.46
4	aug-cc-pVQZ	-33.25	97.14
	MP2-R12/A (9s8p4d1f) „exact“	-34.23	100.00

Примечание. <sup>(a)</sup> Настоящая работа, <sup>(b)</sup> [25].

**Таблица 2.** Сходимость энергии корреляции с увеличением размерности off-axis  $s$ -базиса для основного состояния молекулы LiH при  $R = 3.015 \text{ bohr}$ , энергия ХФ  $E^{HF}(36s) = -7.987329 \text{ Hartree}$ , значения  $E^{HF} + E^{(2)}$  даны в Hartree, значения  $E^{(2)}$  — в milliHartree, используются базисы типа  $36s + k * 24_{\text{off}}$ ,  $k$  — кардинальные числа.

$k$	Структура базиса	$E^{HF} + E^{(2)}$	$E^{(2)}$
	дистрибутивный базис <sup>(a)</sup>		
1	$36s + 1 * 24_{\text{off}}(60s)$	-8.052867	-65.538
2	$36s + 2 * 24_{\text{off}}(84s)$	-8.055916	-68.587
3	$36s + 3 * 24_{\text{off}}(108s)$	-8.057132	-69.803
4	$36s + 4 * 24_{\text{off}}(132s)$	-8.057779	-70.450
	атом-центрированный базис <sup>(b)</sup>		
	(14s9p4d3f, 8s4p)	—	-63.68
	(14s9p4d, 8s4p3d)	—	-65.24
	(14s9p4d3f, 8s4p3d)	—	-65.40
	MP2-R12/A — „exact“	—	-72.76
	(11s8p6d5f, 9s8p6d5f)	—	-72.76

Примечание. <sup>(a)</sup> Настоящая работа, <sup>(b)</sup> [25].

В нашем случае наиболее эффективным было  $N = 3$ . Центровки off-функций удобно определять в цилиндрической системе координат  $(\rho, \phi, Z)$ . Тогда  $X = \rho \cos \phi$ ,  $Y = \rho \sin \phi$ ,  $Z = Z_{\text{off}}$  и  $\phi = \frac{2\pi}{N}$ . Структура базисов, указанных в табл. 1, 2, означает следующее: например, для молекулы LiH базис  $36s + 3 * 24_{\text{off}}$  означает, что он включает 36  $s$ -функций, расположенных на оси, и три поднабора off-функций, каждый из которых содержит 24 off-функции. Для молекулы водорода базис  $2 * (15s + 4 * 12_{\text{off}}) + 12_{\text{mid}}$  содержит 15  $s$ -функций, расположенных на оси, и четыре поднабора off-функций, каждый из которых включает 12 off-axis  $s$ -функций. Все эти функции приходятся на один атом H. Слагаемое  $12_{\text{mid}}$  означает количество функций в средней точке

на оси. В скобках отмечено общее число  $s$ -функций. Алгоритм вычислений выглядит следующим образом.

1) Вычислить энергию ХФ,  $E^{HF}$ , используя функции, распределенные вдоль оси. Параметры базиса определялись минимизацией  $E^{HF}$ . Расчеты выполнялись для базисов различной размерности  $M$ . В конечном счете выбирался базис, который обеспечивал значение энергии ХФ близкое к ХФ-пределу. Например, для  $H_2$  ( $R = 1.4 \text{ bohr}$ ) базис из  $2 \cdot 15 = 30$   $s$ -функций давал  $E^{HF}(30s) = -1.13362933 \text{ Hartree}$ , что сопоставимо с „точным“ ХФ-значением  $E^{HF}_{\text{limit}} = -1.13362957 \text{ Hartree}$ . Для LiH базис состоял из 36  $s$ -функций, которые обеспечивали  $E^{HF}(36s) = -7.987329 \text{ Hartree}$  (сравни с ХФ-пределом  $E^{HF}_{\text{limit}} = -7.987351 \text{ Hartree}$ ). В таком случае добавление off-функций практически не меняет  $E^{HF}$ .

2) Добавить к полученному базису off-функции и выполнить минимизацию  $E^{(2)}$  по параметрам  $(\xi, Z, \rho)$ . Другими словами, мы применяем вариационный метод Хиллераса для определения указанных параметров.

Результаты расчета энергии корреляции  $H_2$  и LiH во втором порядке теории возмущений представлены в табл. 1 и 2 соответственно. Расчеты проводились для межъядерного расстояния  $R = 1.4 \text{ bohr}$  для  $H_2$  и  $R = 3.015 \text{ bohr}$  для LiH. Для сравнения в нижней части таблиц мы приводим результаты, полученные с использованием популярных традиционных базисов. Чтобы оценить эффективность модели, мы сравниваем  $E^{(2)}$  с результатами, вычисленными методом MP2-R12 и которые можно рассматривать как „точные“. Как видно, наш результат для  $H_2$  покрывает  $\sim 99\%$  и для LiH более чем  $97\%$  „точного“ значения.

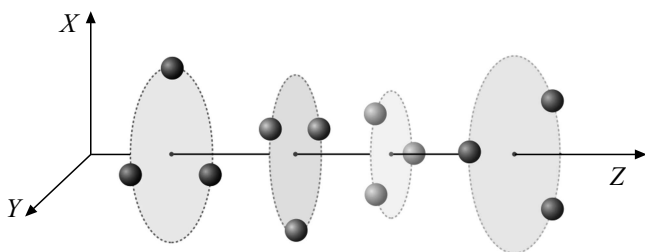
Особенностью выбора последовательностей дистрибутивных off-функций для построения схемы экстраполяции является определение кардинальных чисел. Как отмечалось, в случае стандартных базисов кардинальные числа зависят от значения квантового числа углового момента  $l$ . Например, для aug-cc-pVDZ базиса  $k = l = 2$  и т.д. В нашем случае иерархия базисов определялась числом поднаборов off-функций, т.е. кардинальное число равно количеству подгрупп, состоящих только из функций, центрированных вне молекулярной оси. В табл. 1 и 2 кардинальное число указано в первом столбце. Так, например,  $k = 2$  означает, что базис содержит два поднабора off-функций. Каждый из них состоит из 12 off-функций для  $H_2$  и 24 off-функций для LiH. Стоит отметить, что результаты экстраполяции зависят от выбора числа функций в поднаборах. Мы проводили расчеты с различными видами поднаборов. Здесь приведены наиболее успешные с точки зрения точности результаты. Отметим, что в случае использования традиционных базисов также имеется произвол в выборе кардинальных чисел. Очевидно, что разные наборы кардинальных чисел ведут к различным значениям энергии в пределе полного базиса.

Ниже рассматриваются MP2-энергии,  $E^{(2)}$ , в пределе полного базиса, полученные в результате экстраполяции.

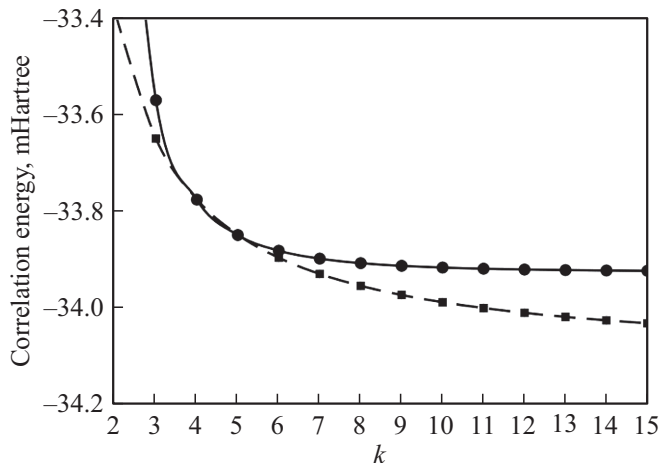
**Таблица 3.** Результаты экстраполяции  $E^{(2)} = E_{\text{CBS}}$  (в mHartree) в пределе полного базиса и оптимизированные значения параметров модельных экстраполяционных функций

Модель <sup>(a)</sup>	Базис	H <sub>2</sub>			LiH		
		$E_{\text{CBS}}$	$F$	$\beta$	$E_{\text{CBS}}$	$F$	$\beta$
A	Дистрибутивный	-33.953	1.53832	0.540122	-71.186	9.1794	0.630973
	Атом-центрированный	-33.711	89.3495	1.316445	-65.418	165.245	2.27726
B	Дистрибутивный	-33.928	9.70492	—	-70.922	30.2166	—
	Атом-центрированный	-34.169	58.8454	—	-65.516	7.47243	—
C	Дистрибутивный	-34.112	1.57459	1.11341	-72.869	7.57998	0.823755
	Атом-центрированный	-34.302	46.7168	2.73590	-65.444	70.3731	5.31791

Примечание.<sup>(a)</sup> A  $\rightarrow E(k) = E_{\text{CBS}} + Fe^{-\beta k}$ , B  $\rightarrow E(k) = E_{\text{CBS}} + Fk^{-3}$ , C  $\rightarrow E(k) = E_{\text{CBS}} + Fk^{-\beta}$ .



**Рис. 1.** Распределение off-axis функций в поднаборе 12<sub>off</sub>.



**Рис. 2.** Корреляционная энергия MP2 молекулы H<sub>2</sub> как функция кардинального числа: модель B (кружки), модель C (квадраты).

Для H<sub>2</sub> использовались базисные наборы с кардинальными числами 3, 4, 5 и для LiH  $k = 2, 3, 4$ . В табл. 3 представлены значения энергии корреляции и оптимальные параметры для трех моделей экстраполяции, названных A, B и C, которые определяются уравнениями (1)–(3) соответственно. Как видно, для дистрибутивных базисов наиболее успешной является степенная модель C, т. е.  $E(k) = E_{\text{CBS}} + Fk^{-\beta}$ , тогда как для атом-

**Таблица 4.** Сравнение корреляционных энергий MP2 для основного состояния молекул H<sub>2</sub> и LiH с результатами прецизионных расчетов

Источник	Метод	$E^{(2)}$	
		H <sub>2</sub>	LiH
Эта работа [25] [26] [26]	CBS limit, off-axis функции	-34.112	-72.869
	MP2-GG1 <sup>(a)</sup>	-34.247	-72.877
	MP2-R12/A	-34.23	-72.76
	MP2-R12/B	-34.17	-72.16

Примечание.<sup>(a)</sup> В качестве базисных функций использовались гауссовы геминали.

центрированных базисов это двухпараметрическая модель (модель B). Представленные значения параметров позволяют воспроизвести полученные нами результаты. В качестве наглядного примера сходимости мы приводим на рис. 2 значения энергии корреляции молекулы H<sub>2</sub> как функции кардинальных чисел для моделей B и C. Как видно, модели B и C показывают близкое поведение в интервале кардинальных чисел 4 и 5. Это становится понятным, если учесть, что указанные кардинальные числа являются общими для „подгонки“ обеих моделей экстраполяции.

В табл. 4 приведены наши лучшие значения энергии корреляции MP2 (модель C) в пределе полного базиса в сравнении с „точными значениями“, полученными методами с применением метода MP2-R12. Анализ показывает, что наши результаты хорошо согласуются с результатами прецизионных расчетов.

В заключение отметим, что дальнейшее улучшение результатов может быть достигнуто на пути сочетания атом-центрированных и дистрибутивных базисов, центрированных вне молекулярной оси. Например, для более сложных молекул орбитали с большим квантовым числом (включая  $d$ -функции) строятся как атом-центрированные, тогда как для описания внешней части

электронного облака полезно использовать дистрибутивные функции.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках личного интереса авторов.

### Конфликт интересов

У авторов нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] E.A. Hylleraas. *Z. Phys.*, **54**, 29 (1929).
- [2] W. Cencek, J. Rychlewski. *J. Chem. Phys.*, **98**, 125 (1994).
- [3] K.A. Peterson, M.K. Kersharwani, J.M.L. Martin. *Mol. Phys.*, **113**, 1551 (2015).
- [4] W. Klopper, F.R. Manby, S. Ten-No, E.F. Valeev. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **25**, 427 (2006).
- [5] R. Bukowski, B. Jeziorski, S. Rubak, K. Szalewicz. *J. Chem. Phys.*, **102**, 888 (1995).
- [6] L. Kong, F.A. Bischoff, E.F. Valeev. *Chem. Rev.*, **112**, 75 (2012).
- [7] M.R. Nyden, G.A. Petersson. *J. Chem. Phys.*, **75**, 1843 (1981).
- [8] D. Feller. *J. Chem. Phys.*, **98**, 7059 (1993).
- [9] W. Klopper. *J. Chem. Phys.*, **102**, 6168 (1995).
- [10] D. Feller, K.A. Peterson, J.G. Hill. *J. Chem. Phys.*, **135**, 044102 (2011).
- [11] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, A.K. Wilson. *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 243 (1998).
- [12] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga. *J. Chem. Phys.*, **106**, 9639 (1997).
- [13] Jan M.L. Martin. *Chem. Phys. Lett.*, **259**, 669 (1996).
- [14] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, J. Olsen. *Chem. Phys. Lett.*, **302**, 437 (1999).
- [15] N.N. Pansini, A.C. Neto, A.J.C. Varandas. *Theor. Chem. Acc.*, **135**, 261 (2016).
- [16] D. Bakowies. *J. Chem. Phys.*, **127**, 084105 (2007).
- [17] J. Seino, H. Nakai. *J. Comp. Chem.*, **37**, 2304 (2016).
- [18] T.H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989).
- [19] D.E. Woon, T.H. Dunning Jr. *J. Chem. Phys.*, **100**, 2975 (1994).
- [20] A.K. Wilson, T. van Mourik, T.H. Dunning Jr. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **388**, 339 (1996).
- [21] V. Vasilyev. *Comp. Theor. Chem.*, **1115**, 1 (2017).
- [22] V.N. Glushkov, J. Kobus, S. Wilson. *J. Phys. B*, **41**, 205102 (2008).
- [23] V.N. Glushkov, S. Wilson. *Int. J. Quant. Chem.*, **107**, 2632 (2007).
- [24] V.N. Glushkov, S. Wilson. *Mol. Phys.*, **12**, 3092 (2014).
- [25] P. Dahle, T. Helgaker, D. Jonsson, P.R. Taylor. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **93**, 112 (2007).
- [26] W. Klopper, W. Kutzelnigg. *J. Chem. Phys.*, **94**, 2020 (1991).