**Метод «прямой» оптимизации орбиталей как альтернатива самосогласованному полю: возможности и ограничения**

***Михайлов И. Е., Фёдоров Д. В.***

*Студент, 1 курс магистратуры*

*Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

*E-mail:* *ilia.mixailov@gmail.com*

Подавляющее большинство квантово-химических пакетов для решения уравнений Кона-Шема (или Хартри-Фока) реализуют метод самосогласованного поля (ССП). Однако, в ряде случаев данный метод может претерпевать проблемы со сходимостью по энергии, что приводит к увеличению числа итераций и, как следствие, к увеличению времени расчёта. Особенно это характерно для возбуждённых электронных состояний.

Альтернативой методу самосогласованного поля для итерационного решения многоэлектронной задачи может быть «прямая» оптимизация орбиталей – нахождение унитарного преобразования $U$, переводящего исходные орбитали $\{ψ\_{j}\}$ в множество орбиталей, в котором Гамильтониан системы диагонален (1).

$$\begin{array}{c}ψ\_{i}\left(r\right)\rightarrow \sum\_{j}^{}U\_{ij}ψ\_{j}\left(r\right)\#\left(1\right)\end{array}$$

Данный подход был частично реализован в 2005 году Ван Вурхисом [1], однако не получил распространения из-за ограниченности метода. В 2021 году был представлен метод ETDM – exponential transform direct minimization, основанный на экспоненциальном преобразовании $U=exp⁡(A)$, где матрица А – антиэрмитова [2]. Подход продемонстрировал систематическое улучшение сходимости энергии, в частности, для молекул с открытой оболочкой (NO, ClO) – среднее количество итераций, необходимых для достижения сходимости, в случае ETDM оказалось существенно меньше, чем для ССП. Предложенный метод имплементирован в программный пакет «GPAW».

В данной работе исследуется применимость метода ETDM для систем, не включённых в работу [2], например, для аллил-радикала. Также обсуждается возможность применения существующего метода для расчёта твёрдых тел: металлов, полупроводников и диэлектриков. Показано, что существующий подход не может адекватно описывать металлические состояния, поэтому приведено обсуждение различных способов улучшения метода ETDM. Все квантово-химические расчёты проведены с использованием программного пакета «GPAW» и функционала PBE. В качестве базисных наборов использованы: для молекулярных систем – dzvp, для кристаллических – базис плоских волн.

**Литература**

1. Q. Wu., T. Van Voorhis. Direct optimization method to study constrained systems within density functional theory // Phys. Rev. A. 2005. Vol. 72. P. 024502.

2. Ivanov A. V. et. al. Direct energy minimization based on exponential transformation in density functional calculations of finite and extended systems // Comp. Phys. Comm. 2021. Vol. 267. P. 108047.