**Реализация аналитического градиента расширенной многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений второго порядка (XMCQDPT2) в рамках программного пакета квантово-химических расчетов Firefly**

***Бруякин Ю.В.***

*Студент, 6 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: iurii.bruiakin@chemistry.msu.ru*

Мультиреференсная теория возмущений (MRPT) является эффективным средством учета динамической корреляции для многонфигурационных волновых функций CASSF. Существует множество реализаций этой теории, отличающихся выбором гамильтониана нулевого приближения и построением возбужденных состояний. Одной из таких теорий является метод XMCQDPT2 (расширенная многоконфигурационная квазивырожденная теория возмущений второго порядка), предложенный в [1] и основанный на методе MCQDPT2 [2]. Отличительным свойством XMCQDT2 является его инвариантность относительно вращений референсных усредненных по состояниям волновых функций CASSCF, что по сравнению с MCQDPT2 делает этот метод более стабильным и сбалансированным в случае наличия квазивырождения уровней энергии.

Эффективная схема расчета энергии XMCQDPT2 с использованием т.н. приближения resolvent fitting [3] реализована в квантово-химическом пакете Firefly. Однако в этой программе ядерный градиент XMQDPT2 рассчитывается только численно, что сильно затрудняет применение этого метода для оптимизации молекулярных геометрий или моделирования молекулярной динамики.

В данной работе с помощью метода множителей Лагранжа на основании математических формул, приведенных в [4], был реализован алгоритм расчета аналитического градиента XMCQDPT2 в программе Firefly. Этот алгоритм состоит из двух частей – расчета различных частных производных от энергии XMCQDPT2 по различным переменным, таким как энергии молекулярных орбиталей, одно- и двухэлектронные интегралы и т.п., с применением метода resolvent fitting, а также последующего итеративного решения системы линейных уравнений на множители Лагранжа, в процессе которого для вычисления двухэлектронных интегралов используется приближение resolution of identity (RI) [5]. В работе также приводится сравнительная характеристика аналитических и численных градиентов XMCQDPT2, рассчитанных для различных молекулярных систем, и показывается, что аналитические градиенты хорошо согласуются с численными с точностью до погрешности приближения RI.

*Автор выражает благодарность научному руководителю Боченковой А.В.*

**Литература**

1. Granovsky, A. A., Extended Multi-Configuration Quasi-Degenerate Perturbation Theory: The New Approach to Multi-State Multi-Reference Perturbation Theory. // J. Chem. Phys. 2011, 134, 214113.

2. Nakano, H., Quasidegenerate perturbation theory with multiconfigurational self‐consistent‐field reference functions. // J. Chem. Phys. 1993, 99, 7983-7992.

3. Granovsky, A. A. Table-Driven Implementation of the Multireference Perturbation Theories at Second Order. http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/table\_qdpt2.pdf

4. Park, J. W., Analytical First-Order Derivatives of Second-Order Extended Multiconfiguration Quasi-Degenerate Perturbation Theory (XMCQDPT2): Implementation and Application. // J. Chem. Theory Comput. 2020, 16, 5562-5571.

5. Győrffy, W.; Shiozaki, T.; Knizia, G.; Werner, H.-J., Analytical Energy Gradients for Second-Order Multireference Perturbation Theory using Density Fitting. // J. Chem. Phys. 2013, 138, 104104.