

UNIwersytet Śląski

Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii

Rozprawa doktorska

Katarzyna Kowalska-Szojda

**Analityczne pierwsze pochodne energii
w układach podwójnie zjonizowanych
na podstawie metody równań ruchu
teorii sprzężonych klasterów**

Promotor pracy:

dr hab. prof. UŚ Monika Musiał

Instytut Chemii

Zakład Chemii Teoretycznej

Katowice 2013

Pragnę serdecznie podziękować Pani Promotor

dr hab. prof. UŚ Monice Musiał,

za cierpliwość, wyrozumiałość, poświęcony czas i wszelką pomoc otrzymaną przy realizacji niniejszej pracy doktorskiej.

Dziękuję również wszystkim nie wymienionym osobom, które okazały mi życzliwość i służyły pomocą.

Lubojak

Spis treści

1	Wstęp	4
2	Metoda sprzężonych klasterów	10
3	Metoda równań ruchu dla funkcji falowej sparametryzowanej wykładniczo – EOM-CC	13
3.1	Stany wzbudzone	13
3.2	Stany zjonizowane	15
4	Równania na amplitudy w metodzie DIP-EOM-CC	18
5	Równania na amplitudy w metodzie DEA-EOM-CC	26
6	Pierwsze pochodne energii po zaburzeniu — stan podstawowy	32
7	Pierwsze pochodne energii po zaburzeniu — stany wzbudzone i zjonizowane	36
8	Macierz gęstości	39
9	Badania własne	41
9.1	Metoda podwójnego potencjału jonizacji (DIP-EOM-CC)	42
9.2	Momenty dipolowe dla cząsteczki HF na podstawie metody DIP-EOM-CC	53
9.3	Metoda podwójnego powinowactwa elektronowego (DEA-EOM-CC) .	54
9.4	Momenty dipolowe dla cząsteczki NaLi na podstawie metody DEA-EOM-CC	63
9.5	Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki etanu na podstawie metody DIP-EOM-CC	64
9.6	Krzywe energii potencjalnej dla dimerów litu i sodu na podstawie metody DEA-EOM-CC	66
10	Podsumowanie	72
	Literatura	74

1 Wstęp

Współczesna chemia kwantowa oferuje chemikom szeroką gamę narzędzi obliczeniowych umożliwiających poznanie struktury elektronowej atomów i cząsteczek oraz ich własności molekularnych. Zwykle wyróżnia się dwie podstawowe grupy metod obliczeniowych: jedną – związaną z poszukiwaniem funkcji falowej oraz drugą – opartą na pojęciu gęstości elektronowej. Obydwa podejścia, mimo fundamentalnych różnic teoretycznych, pozwalają na osiągnięcie tego samego celu, tzn. na wygenerowanie pełnej informacji o energetyce i własnościach badanego układu. Badania zrealizowane w ramach niniejszej pracy doktorskiej wchodzą w zakres obejmowany przez funkcję falową — w związku z tym moje dalsze rozważania zostaną zawężone tylko do tej klasy metod. Jak wiadomo o jakości (czytaj: dokładności) metody obliczeniowej opartej na pojęciu funkcji falowej decyduje poziom uwzględnienia efektów korelacyjnych. Od kilku dziesięcioleci teoria korelacji elektronowej została zdominowana przez metodę sprzężonych klasterów (CC – coupled cluster) [1–11], w której funkcja falowa jest sparametryzowana wykładniczo. Wynikająca stąd nieliniowa natura rozwinięcia funkcji falowej na konfiguracje wzbudzone niesie bogactwo wariantów i przybliżeń stosowanych przede wszystkim dla stanu podstawowego. Zasadniczym walorem metody CC jest fakt, iż np. już w prostym modelu uwzględniającym tylko wzbudzenia pojedyncze i podwójne, funkcja falowa zawiera istotne elementy wzbudzeń wyższych, m.in. ważnych wzbudzeń poczwórnych. Teoria CC — w pierwotnym sformułowaniu stosowana głównie do opisu stanu podstawowego — okazała się wkrótce przydatna także do opisu stanów wzbudzonych i zjonizowanych. Było to możliwe dzięki połączeniu metody CC z teorią równań ruchu (EOM – equation of motion) [12–42], oraz dzięki włączeniu do teorii CC formalizmu wieloreferencyjnego (MR – multireference) [43–66]. Oczywiście, opis stanów zjonizowanych, m.in. wyznaczanie potencjałów jonizacji (IP – ionization potential) lub powinowactwa elektronowego (EA – electron affinity) może być zrealizowany bez angażowania metody EOM lub MR, tzn. poprzez obliczenia dla stanu podstawowego układu wyjściowego i stanu podstawowego jonu i wyznaczenie wartości IP lub EA z różnicy energii. Jednakże przewaga metod typu EOM jest oczywista przede wszystkim z dwóch powodów. Po pierwsze, podejście EOM (lub MR) pozwala na opis stanu podstawowego i dowolnej liczby stanów wzbudzonych dla układu zjonizowanego; po drugie, obliczenia wykonuje się dla układu zamkniętopowłokowego na podstawie funkcji Hartree-Focka z ograniczenia-

mi spinowymi (RHF – restricted Hartree-Fock) — unika się więc problemów z tzw. kontaminacją spinową i innymi niedogodnościami podejścia UHF (unrestricted HF – HF bez ograniczeń spinowych). W ostatnich latach pojawiły się realizacje metody EOM w ramach teorii CC pozwalające na opis stanów podwójnie zjonizowanych dodatnio (DIP – double IP) [67–71] oraz ujemnie (DEA – double EA) ¹ [72]. Te ostatnie rozszerzenia metody CC, a więc DIP-EOM-CC oraz DEA-EOM-CC, mogą być zastosowane w celach bezpośrednio wskazanych w nazwie metody, a więc do wyznaczania podwójnego potencjału jonizacji i podwójnego powinowactwa elektronowego. Jednakże najbardziej interesujące wykorzystanie tych schematów obliczeniowych związane jest z zastosowaniami pośrednimi. W przypadku DIP odnosi się to do sytuacji kiedy układ otwartopowłokowy A (np. atom tlenu) po dodaniu dwóch elektronów przyjmuje konfigurację zamkniętopowłokową (np. jon tlenu O^{-2} , izoelektronowy z atomem neonu), zatem do opisu struktury elektronowej A^{-2} stosujemy funkcję referencyjną typu RHF. Wykonując następnie obliczenia typu DIP-EOM-CC uzyskujemy opis struktury elektronowej układu A (czyli neutralnego atomu tlenu). Inaczej mówiąc umożliwia to wykonanie obliczeń dla skomplikowanej struktury otwartopowłokowej na podstawie funkcji RHF. Podobny zakres zastosowań można wskazać dla metody typu DEA. W tym przypadku wyjściowa konfiguracja układu A zawiera dwa niesparowane elektrony (np. atom węgla), a po usunięciu dwóch elektronów otrzymujemy układ zamkniętopowłokowy (np. dwudodatni jon C^{+2} o konfiguracji $1s^2 2s^2$, izoelektronowy z zamkniętopowłokowym atomem berylu). Przeprowadzając następnie obliczenia DEA-EOM-CC otrzymujemy opis wyjściowego układu A (atomu C).

Wskazane powyżej pośrednie zastosowania metod typu DIP i DEA należy uzupełnić o możliwość wyznaczania krzywych energii potencjalnej dla układów dysocjujących na fragmenty otwartopowłokowe, dla których metody standardowe zawodzą. Zabieg stosowany w tym przypadku jest podobny do opisanego powyżej. Jeżeli ma miejsce sytuacja, że układ zamkniętopowłokowy AB , (np. cząsteczka F_2) dysocjujący na fragmenty otwartopowłokowe A i B (atomy F), po dołączeniu dwóch elektronów, a więc po utworzeniu jonu AB^{-2} (F_2^{-2}), rozpada się na dwa podukłady zamkniętopowłokowe A^- i B^- (jony F^- , izoelektronowe z atomem neonu), to ma-

¹Ten ostatni akronim odnosi się także do angielskiego zwrotu "electron attachment" czyli przyłączenia elektronu, w związku z czym skrót DEA można także interpretować jako odnoszący się do stanów powstałych po przyłączeniu do układu dwóch elektronów.

my możliwość zastosowania funkcji RHF dla wszystkich długości wiązania $A - B$. Jeżeli w obliczeniach wykorzystamy schemat DIP-EOM-CC to jesteśmy w stanie dla każdego punktu uzyskać poprawny opis układu AB , a tym samym wyznaczyć poprawną krzywą energii potencjalnej. Analogiczny przypadek dotyczy dysocjacji układu AB , którego jon dwudodatni rozpada się na fragmenty zamkniętopowłokowe (np. dimer Na_2). W tym przypadku wykonujemy obliczenia krzywej energii potencjalnej dla układu AB^{+2} (np. Na_2^{+2} , dysocjujący na jony Na^+ , izoelektronowe z atomem neonu) na podstawie funkcji RHF, ale wykonując obliczenia DEA-EOM-CC wyznaczamy strukturę elektronową wyjściowego układu AB (cząsteczki Na_2). Te tzw. pośrednie zastosowania metod DIP i DEA okazały się bardzo przydatne w opisie dysocjacji wiązania pojedynczego [72–76].

Atrakcyjność obliczeniowa metod typu DIP i DEA stanowiła przesłankę dla związania z tą tematyką badań wchodzących w zakres niniejszej pracy doktorskiej. Badania te dotyczą opracowania i wdrożenia analitycznego wyznaczania pierwszych pochodnych energii po parametrach pola, stanowiącego zaburzenie hamiltonianu układu. Możliwość analitycznego wyznaczania pierwszych pochodnych energii, w tym także po współrzędnych położenia atomów w cząsteczkach, jest jedną z najważniejszych cech metod obliczeniowych chemii kwantowej [77–82]. Umożliwia to bowiem wyznaczenie podczas jednego cyklu obliczeniowego szeregu własności molekularnych oraz radykalne przyspieszenie optymalizacji geometrii (w przypadku dostępności pochodnych względem współrzędnych atomowych). Dlatego opracowaniu nowej metody obliczeniowej towarzyszą z reguły badania mające na celu wskazania możliwości i sposobu wyznaczania analitycznych pochodnych energii. W przypadku metody sprzężonych klasterów analityczne pierwsze pochodne energii stanu podstawowego zostały wyznaczone jeszcze w latach osiemdziesiątych w pracach zrealizowanych w grupie Bartletta [83], natomiast wyrażenia na pochodne energii stanów wzbudzonych w ramach metody EOM-CC zostały wyznaczone przez Stantoną [84, 85], Stantoną i Bartletta [86] oraz Stantoną i Gaussa [87, 88]. Dla stanów zjonizowanych odpowiednie formuły zostały podane również przez Stantoną i Gaussa [89].

Omawiając teorię sprzężonych klasterów należy wspomnieć jeszcze o jednym czynniku determinującym jakość uzyskiwanych wyników. Chodzi o długość rozwinięcia klasterowego definiującą zastosowany w obliczeniach model metody CC. Przyjmuje się, że standardem jest w chwili obecnej model CCSD [90] czyli rozwinięcie operatora klasterowego na operatory wzbudzeń pojedynczych (S – singles) i

podwójnych (D – doubles). W odniesieniu do stanu podstawowego w literaturze są jednakże zastosowania angażujące wzbudzenia potrójne (T – triples) [91, 92], poczwórne (Q – quadruples) [93], pięciokrotne (P – pentuples) [94] i wyższe [95, 96]. Implementacja analitycznych pierwszych pochodnych została zrealizowana dla modelu angażującego wzbudzenia potrójne [97], a także wyższe [98] przy użyciu kodu generującego automatycznie równania. Podobna sytuacja ma miejsce jeżeli chodzi o rozwinięcie operatora R odpowiedzialnego za wzbudzenia pojawiające się w ujęciu metody EOM w odniesieniu do stanów wzbudzonych. Analityczne pierwsze pochodne dostępne są w modelach o wzbudzeniach nie wyższych niż trzykrotne. Metoda EOM w zastosowaniu do układów zjonizowanych (IP-EOM-CC oraz EA-EOM-CC) ograniczona jest — jeżeli chodzi o dostępność pierwszych pochodnych — do modelu EOM-CCSD.

Omawiając zagadnienie analitycznych pierwszych pochodnych energii w metodach posthartree-fockowskich, a więc także tych wywodzących się z teorii sprzężonych klasterów, należy zaznaczyć, że zaburzenie, np. włączone pole elektryczne, może wpływać na wartości amplitud klasterowych, a tym samym na wartość energii korelacji, w dwojaki sposób: bezpośredni i pośredni. Wpływ bezpośredni wynika z faktu, że wskutek zmiany hamiltonianu (pojawia się dodatkowy składnik) zmieniają się równania CC i tym samym otrzymujemy zmodyfikowane amplitudy klasterowe i energię korelacji. Jednakże zmiana wartości amplitud wynika również z faktu, że dodatkowe pole zmienia także orbitale molekularne (relaksacja orbitali), a to powoduje modyfikacje rozwiązań na poziomie posthartree-fockowskim. Możemy zatem wyznaczyć analityczne pochodne dla niezrelaksowanych orbitali, biorąc pod uwagę tylko odpowiedź amplitud klasterowych na zaburzenie i zakładając, że orbitale molekularne pozostają niezmienione, lub odpowiedź pełną tzn. dopuszczającą relaksację orbitali i amplitud. W przypadku stanów wzbudzonych i zjonizowanych sytuacja jeszcze bardziej się komplikuje, jako że w wyrażeniu na pełną pochodną energii stanu wzbudzonego lub zjonizowanego można wyróżnić trzy elementy: a) składnik związany z relaksacją orbitali, b) składnik związany z relaksacją amplitud klasterowych oraz c) składnik związany z modyfikacją równań EOM. Jak wskazują wyniki prac Bartletta i współpracowników [77, 78] relaksacja orbitali stanowi mniej istotny składnik pochodnej energii stanu podstawowego. Podobnie dla obliczeń EOM, jak wykazał Stanton [15], zarówno składnik odpowiedzialny za relaksację orbitalową jak i składnik odpowiedzialny za relaksację amplitud klasterowych mają znacznie

mniej w wartości pochodnej energii stanu wzbudzonego lub zjonizowanego niż składnik generowany bezpośrednio przez równania EOM.

Celem niniejszej pracy doktorskiej jest wyprowadzenie wyrażeń diagramatycznych i algebraicznych na analityczne pierwsze pochodne energii w układach podwójnie zjonizowanych dodatnio i ujemnie, a więc dla metod DIP-EOM-CC oraz DEA-EOM-CC. Pochodne te będą analizowane przy założeniu niezmiennych orbitali molekularnych, a więc bez tzw. relaksacji orbitalowej. Cel pracy obejmuje także komputerową implementację tychże wyrażeń, a więc stworzenie programu pozwalającego na wyznaczenie elementów jednoczątkowej macierzy gęstości, co pozwoli na natychmiastowe obliczenie wybranych własności molekularnych, na przykład takich jak moment dipolowy.

Rozważane w niniejszej pracy modele obejmują na poziomie stanu podstawowego model CCSD, natomiast na poziomie EOM dotyczą rozwinięcia operatora R na składniki R_2 (odpowiedzialne za podwójną jonizację) i R_3 (odpowiedzialne za podwójną jonizację i wzbudzenie). Uwzględnienie w rozwinięciu operatora R tylko składnika R_2 prowadzi do wariantu DIP(DEA)-EOM-CCSD, natomiast włączenie na poziomie metody EOM także operatora R_3 , tworzy wariant hybrydowy oznaczany jako DIP(DEA)-EOM-CCSDT'.

Plan niniejszej pracy jest następujący: w następnym rozdziale zostaną przedstawione podstawy metody sprzężonych klasterów i zdefiniowane najważniejsze modele obliczeniowe. W rozdziale następnym omówię w sposób ogólny metodę równań ruchu, która w połączeniu z metodą CC umożliwia opis stanów wzbudzonych i zjonizowanych. W kolejnych rozdziałach omówię dwie podstawowe metody, których dotyczy niniejsza praca, tzn. metodę DIP-EOM-CC oraz metodę DEA-EOM-CC. Rozdział szósty zostanie poświęcony metodologii wyznaczania analitycznych pierwszych pochodnych w odniesieniu do stanu podstawowego, a kolejny wyprowadzeniu wyrażeń na analityczne pierwsze pochodne energii dla stanów wyznaczanych metodą EOM, a więc ogólnej teorii analitycznych pierwszych pochodnych dla stanów wzbudzonych i zjonizowanych. Część teoretyczną kończy rozdział ósmy z krótkim wprowadzeniem do teorii macierzy gęstości.

Badaniom własnym został poświęcony rozdział dziewiąty. Zostały tam wyróżnione cztery podrozdziały poświęcone metodom DIP-EOM-CC oraz DEA-EOM-CC. Obydwa sformułowania zostały potraktowane w sposób symetryczny. Dla każdego z nich przedstawiono ogólne wyrażenia na analityczne pierwsze pochodne energii,

następnie przedstawiono wkłady diagramatyczne (otrzymane zgodnie z zasadami zaczerpniętymi m.in. z prac [10, 99]) i algebraiczne na amplitudy operatorów Λ , definiujących lewy wektor własny operatora hamiltonianu transformowanego oraz wyrażenia na elementy jednocząstkowej macierzy gęstości. Zaprezentowane wyniki obliczeń dotyczą analitycznie wyznaczonych wartości momentów dipolowych dla przykładowych cząsteczek oraz krzywe energii potencjalnej dla wybranych dimerów metali alkalicznych oraz cząsteczki etanu.

2 Metoda sprzężonych klasterów

W niniejszym rozdziale podaję podstawowe definicje i założenia metody sprzężonych klasterów [1–11] w formie stosowanej do opisu stanu podstawowego atomów i cząsteczek. Punktem wyjścia jest równanie Schrödingera

$$H|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle \quad (1)$$

Wygodniejsze sformułowanie otrzymamy zastępując operator Hamiltona jego formą zapisaną w porządku normalnym H_N , zdefiniowaną jako $H_N = H - \langle\Phi_0|H|\Phi_0\rangle$

$$H_N|\Psi_0\rangle = \Delta E_0|\Psi_0\rangle \quad (2)$$

dla którego wartością własną jest energia $\Delta E_0 = E_0 - E_0^0$. E_0^0 jest energią referencyjną, otrzymaną z rozwiązania równania Schrödingera dla hamiltonianu niezaburzonego, H_0

$$H_0|\Phi_0\rangle = E_0^0|\Phi_0\rangle \quad (3)$$

W niniejszej pracy H_0 jest hamiltonianem zdefiniowanym w ramach modelu Hartree-Focka, E_0^0 jest energią Hartree-Focka, w związku z czym ΔE_0 jest energią korelacji. Funkcja własna, Φ_0 , w tym modelu stanowi dla naszych rozważań funkcję referencyjną. Oczywiście, powyższe równanie generuje zbiór funkcji jednowyznacznikowych, Φ_k , będących podstawą rozwinięcia dokładnej funkcji w metodach posthartree-fockowskich, m.in. także w podejściu CC. Funkcja referencyjna Φ_0 , w dalszych częściach pracy będzie także oznaczana symbolem $|0\rangle$, zatem w naszej notacji $\Phi_0 \equiv |\Phi_0\rangle \equiv |0\rangle$

Podstawowym wyróżnikiem metody sprzężonych klasterów [1–6] jest wykładnicza parametryzacja funkcji falowej:

$$|\Psi_0\rangle = e^T|\Phi_0\rangle \quad (4)$$

Operatorem występującym w wykładniku jest operator klasterowy, będący sumą operatorów wzbudzeń od jedno- do N -krotnych:

$$T = \sum_{n=1}^N T_n \quad (5)$$

gdzie N jest liczbą elektronów w układzie. Poszczególne operatory, wchodzące w skład sumy, możemy zdefiniować w języku drugiej kwantyzacji jako:

$$T_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{\substack{a,b,\dots \\ i,j,\dots}} t_{ij,\dots}^{ab,\dots} a^\dagger b^\dagger \dots j i \quad (6)$$

indeksy $a, b, \dots$ przebiegają po poziomach wirtualnych (cząstkowych), natomiast indeksy $i, j, \dots$ po poziomach zajętych (dziurowych).

Pojawiające się w ostatnim wyrażeniu współczynniki $t_{ij,\dots}^{ab,\dots}$ są tzw. amplitudami klastrowymi, które otrzymuje się rozwiązując równania metody CC. Współczynniki te mają formę antysymetryzowaną, co oznacza, że nieparzyste wymiany indeksów powodują zmianę znaku amplitudy na przeciwny. Na przykład:

$$t_{ijk}^{abc} = -t_{ijk}^{bac} = -t_{jik}^{abc} = t_{ikj}^{acb} \dots \quad (7)$$

Rozwijając operator e^T w szereg Taylora otrzymamy:

$$e^T = 1 + T + \frac{1}{2!}T^2 + \frac{1}{3!}T^3 + \dots \quad (8)$$

Jeżeli wstawimy to wyrażenie do wzoru (4) i skorzystamy z zależności (5) otrzymamy:

$$|\Psi_0\rangle = (1 + T_1 + T_2 + \dots + \frac{1}{2}T_1^2 + T_1T_2 + \frac{1}{2}T_2^2 + \dots + \frac{1}{6}T_1^3 + \dots)|\Phi_0\rangle \quad (9)$$

Należy zwrócić uwagę na fakt, że operatory klastrowe, zbudowane wyłącznie z operatorów kreacji (w ujęciu cząstkowo-dziurowym), komutują ze sobą. Rozwinięcie klastrowe jest rozwinięciem funkcji stanu podstawowego na konfiguracje wzbudzone (analogicznie jak w metodzie mieszania konfiguracji (CI – configuration interaction)) [100], co można zapisać jako:

$$\begin{aligned} |\Psi_0\rangle = & |\Phi_0\rangle + \sum_i t_i^a |\Phi_i^a\rangle + \frac{1}{4} \sum_{\substack{a,b \\ i,j}} \left(t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b + t_j^a t_i^b \right) |\Phi_{ij}^{ab}\rangle \\ & + \frac{1}{36} \sum_{\substack{a,b,c \\ i,j,k}} \left(t_{ijk}^{abc} + t_{ij}^{ab} t_k^c + t_j^a t_{ik}^{bc} + \dots \right) |\Phi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (10)$$

Podstawiając funkcję falową, zdefiniowaną w równaniu (4), do równania Schrödingera, równanie (1), i mnożąc z lewej strony przez e^{-T} , otrzymamy następujące wyrażenie:

$$e^{-T} H_N e^T |\Phi_0\rangle = \Delta E_0 |\Phi_0\rangle \quad (11)$$

Występujący w powyższym równaniu operator Hamiltona transformowany przez podobieństwo:

$$e^{-T} H_N e^T = \bar{H}_N \quad (12)$$

jest podstawową wielkością w teorii sprzężonych klasterów i będzie wielokrotnie przywoływany w dalszych częściach niniejszej pracy. Dokonując rzutowania równania (11) na wektor Φ_0 otrzymamy wyrażenie na energię korelacji:

$$\langle \Phi_0 | \bar{H}_N | \Phi_0 \rangle = \Delta E_0 \langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle = \Delta E_0 \quad (13)$$

Rzutując to samo równanie na konfiguracje wzbudzone, otrzymamy równanie na amplitudy t :

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | \bar{H}_N | \Phi_0 \rangle = \Delta E_0 \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (14)$$

Stosowane modele obliczeniowe zdefiniowane są przez długość rozwinięcia klasterowego, równanie (5). W badaniach wchodzących w zakres niniejszej pracy doktorskiej będziemy rozważać model CCSD [90], w którym operator klasterowy przybliżony jest wyrażeniem:

$$T = T_1 + T_2 \quad (15)$$

oraz model CCSDT [91, 92] zdefiniowany przez relację:

$$T = T_1 + T_2 + T_3 \quad (16)$$

3 Metoda równań ruchu dla funkcji falowej sparametryzowanej wykładniczo – EOM-CC

3.1 Stany wzbudzone

Rozważania na temat stanów wzbudzonych rozpoczynamy od zapisu równania Schrödingera dla k -tego stanu wzbudzonego opisywanego funkcją falową $|\Psi_k\rangle$

$$H_N|\Psi_k\rangle = \Delta E_k|\Psi_k\rangle \quad (17)$$

gdzie $\Delta E_k = E_k - \langle 0|H|0\rangle$. Zakładamy, że funkcję Ψ_k otrzymujemy przez działanie liniowego operatora $R(k)$ na funkcję stanu podstawowego Ψ_0

$$|\Psi_k\rangle = R(k)|\Psi_0\rangle \quad (18)$$

Operator $R(k)$, podobnie jak operator klasterowy T , można zapisać jako sumę operatorów wzbudzeń jedno-, dwu-, aż do N -krotnych:

$$R(k) = r_0(k) + R_1(k) + R_2(k) + \dots + R_N(k) \quad (19)$$

a poszczególne operatory $R_n(k)$ możemy zdefiniować w języku drugiej kwantyzacji jako:

$$R_n(k) = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{\substack{a,b,\dots \\ i,j,\dots}} r_{ij\dots}^{ab\dots} a^\dagger b^\dagger \dots j i \quad (20)$$

Wstawiając do równania Schrödingera, równanie (17), funkcję falową w postaci (18) otrzymujemy:

$$H_N R(k)|\Psi_0\rangle = \Delta E_k R(k)|\Psi_0\rangle \quad (21)$$

Odejmując stronami od powyższej równości równanie Schrödingera dla stanu podstawowego, (1), otrzymujemy, po kilku przekształceniach, równanie ruchu

$$[H_N, R(k)]|\Psi_0\rangle = \omega_k R(k)|\Psi_0\rangle \quad (22)$$

Gdzie wielkość ω_k jest energią wzbudzenia, wyrażoną jako: $\Delta E_k - \Delta E_0 = \omega_k$.

Wprowadzając rozwinięcie klasterowe do powyższego równania otrzymamy

$$[H_N, R(k)]e^T|\Phi_0\rangle = \omega_k R(k)e^T|\Phi_0\rangle \quad (23)$$

Mnożąc lewostronnie przez e^{-T} , oraz korzystając z faktu, iż operatory R i T komutują, otrzymamy równanie w następującej postaci:

$$[\bar{H}_N, R(k)]|\Phi_0\rangle = \omega_k R(k)|\Phi_0\rangle \quad (24)$$

Równoważnie możemy zastąpić komutator warunkiem uwzględnienia w rozwinięciu tylko diagramów spójnych (connected)

$$(\bar{H}_N R(k))_c |\Phi_0\rangle = \omega_k R(k)|\Phi_0\rangle \quad (25)$$

gdzie wspomniany warunek został zaznaczony indeksem c. Wprowadzając nieco inną definicję operatora $\bar{H}$ w porządku normalnym, oznaczonego jako $\bar{H}$ z podwójną kreską, $\bar{\bar{H}}_N$, [52]

$$\bar{\bar{H}}_N = e^{-T} H e^T - \langle \Phi_0 | e^{-T} H e^T | \Phi_0 \rangle \quad (26)$$

możemy powyższe równanie zapisać jako

$$\bar{\bar{H}}_N R(k)|\Phi_0\rangle = \omega_k R(k)|\Phi_0\rangle \quad (27)$$

Rozwinięcie diagramatyczne operatora $\bar{\bar{H}}_N$ nie zawiera, w odróżnieniu od rozwinięcia operatora $\bar{H}_N$, diagramów zamkniętych, tzn. wyrazów w pełni skontraktowanych. W postaci macierzowej równanie to możemy zapisać jako równanie własne z wartością własną ω_k :

$$\bar{\bar{H}}_N \mathbf{R}(\mathbf{k}) = \omega_k \mathbf{R}(\mathbf{k}) \quad (28)$$

którego rozwiązanie sprowadza się do diagonalizacji macierzy $\bar{\bar{H}}_N$ w podprzestrzeni konfiguracyjnej spójnej z przyjętym modelem obliczeniowym. Np. w ramach modelu EOM-CCSD [15] powyższą diagonalizację prowadzi się w podprzestrzeni konfiguracji pojedynczo i podwójnie wzbudzonych.

W praktycznych zastosowaniach metod EOM-CC macierz $\bar{\bar{H}}_N$ jest na tyle duża, że podstawową techniką diagonalizacyjną okazuje się być metoda Davidsona [101] uogólniona dla macierzy niesymetrycznych [102], która nie wymaga konstruowania i przechowywania w pamięci komputera diagonalizowanej macierzy. Najważniejszym etapem diagonalizacji Davidsona jest wyznaczenie wektora $\mathbf{x}_k$, będącego iloczynem diagonalizowanej macierzy $\mathbf{A}$ oraz wektora $\mathbf{b}(\mathbf{k})$, który jest przybliżeniem poszukiwanego wektora własnego:

$$\mathbf{x}_k = \mathbf{A} \mathbf{b}(\mathbf{k}) \quad (29)$$

W metodzie EOM-CC wektor $\mathbf{b}(\mathbf{k})$ jest wektorem amplitud $\mathbf{R}(\mathbf{k})$, natomiast macierz $\mathbf{A}$ jest macierzą $\bar{\bar{\mathbf{H}}}_N$, czyli

$$\mathbf{x}_k = \bar{\bar{\mathbf{H}}}_N \mathbf{R}(\mathbf{k}) \quad (30)$$

Wektor $\mathbf{x}_k$ można wyznaczyć mnożąc macierz $\bar{\bar{\mathbf{H}}}_N$ przez wektor $\mathbf{R}(\mathbf{k})$ albo biorąc kontrakcję pomiędzy operatorami $\bar{H}_N$ i $R(k)$. Oczywiście, zdecydowanie wygodniejszy jest ten drugi schemat, umożliwiający pominięcie etapu tworzenia macierzy $\bar{\bar{\mathbf{H}}}_N$. Wektor $\mathbf{x}_k$ można więc zapisać jako:

$$x_{ij\dots}^{ab\dots}(k) = \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | (\bar{H}_N R(k))_c | \Phi_0 \rangle \quad (31)$$

Zatem konstrukcja równań metody EOM-CC sprowadza się do wygenerowania wkładów (najczęściej w postaci diagramatycznej) wynikających z powyższego równania.

Standardowym modelem, najbardziej rozpowszechnionym w literaturze, to, oczywiście, ten uwzględniający wzbudzenia pojedyncze i podwójne (tzn. $T = T_1 + T_2$ oraz $R = r_0 + R_1 + R_2$) [15]. W tym przypadku równania metody EOM można zapisać jako:

$$x_i^a(k) = \langle \Phi_i^a | (\bar{H}_N(r_0(k) + R_1(k) + R_2(k)))_c | \Phi_0 \rangle \quad (32)$$

$$x_{ij}^{ab}(k) = \langle \Phi_{ij}^{ab} | (\bar{H}_N(r_0(k) + R_1(k) + R_2(k)))_c | \Phi_0 \rangle \quad (33)$$

W dokładniejszych obliczeniach stosuje się model uwzględniający także operatory T_3 i R_3 [21], z czym związane jest jeszcze jedno równanie:

$$x_{ijl}^{abc}(k) = \langle \Phi_{ijl}^{abc} | (\bar{H}_N(r_0(k) + R_1(k) + R_2(k) + R_3(k)))_c | \Phi_0 \rangle \quad (34)$$

natomiast równania na amplitudy x_i^a oraz x_{ij}^{ab} winny zawierać także wektor R_3 .

3.2 Stany zjonizowane

Podstawowe równania metody EOM-CC dla stanów zjonizowanych są identyczne jak dla przypadku stanów wzbudzonych. Wprowadza się inną postać operatora R (znika wyraz stały $r_0(k)$)

$$R(k) = R_1(k) + R_2(k) + \dots + R_N(k) \quad (35)$$

Dla modelu EOM-CCSD [103] definicja operatorów $R_1(k)$ i $R_2(k)$ dla procesu jonizacji dodatniej (jednokrotnej) wygląda następująco:

$$R_1(k) = \sum_i r_i i \quad (36)$$

$$R_2(k) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^a r_{ij}^a a^\dagger j i \quad (37)$$

W modelu EOM-CCSDT [104] pojawia się jeszcze operator R_3

$$R_3(k) = \frac{1}{12} \sum_{i,j,l}^{a,b} r_{ijl}^{ab} a^\dagger b^\dagger l j i \quad (38)$$

W przypadku jednokrotnej jonizacji ujemnej operatory R_1 , R_2 i R_3 (ten ostatni dla modelu EOM-CCSDT [105]) przybierają postać:

$$R_1(k) = \sum_a r^a a^\dagger \quad (39)$$

$$R_2(k) = \frac{1}{2} \sum_{i}^{a,b} r_i^{ab} a^\dagger b^\dagger i \quad (40)$$

$$R_3(k) = \frac{1}{12} \sum_{i,j}^{a,b,c} r_{ij}^{abc} a^\dagger b^\dagger c^\dagger j i \quad (41)$$

Ogólna postać równania własnego jest identyczna z tymże, podanym w odniesieniu do stanów wzbudzonych, np. równanie (25) i podobnie w ujęciu macierzowym:

$$\bar{\bar{H}}_N \mathbf{R}(\mathbf{k}) = \omega_k \mathbf{R}(\mathbf{k})$$

z tym oczywistym zastrzeżeniem, że obecnie operator $\bar{H}$ jest diagonalizowany w podprzestrzeni konfiguracji zjonizowanych (dodatnio lub ujemnie) z dodatkowym pojedynczym lub – przy uwzględnieniu operatora R_3 – podwójnym wzbudzeniem. Należy także zaznaczyć, że teraz wielkość ω_k , występująca w powyższym równaniu reprezentuje w przypadku jonizacji dodatniej potencjał jonizacji (prowadzącej do k -tego stanu jonu), natomiast dla jonizacji ujemnej — powinowactwo elektronowe.

Podsumowując sformułowanie metody EOM dla stanów jednokrotnie zjonizowanych dodatnio i ujemnie chcemy wprowadzić pewne uogólnienie. Rozumiejąc dosłownie sformułowanie "stany zjonizowane" mamy na uwadze sytuację, w której usuwamy elektron z neutralnego układu A i tworzymy jon A^+ lub też dołączamy elektron do neutralnego układu A otrzymując anion A^- . Jednakże możliwa jest także

sytuacja odwrotna, kiedy przedmiotem badań jest układ otwartopowłokowy A (np. rodnik), np. z jednym niesparowanym elektronem, natomiast funkcję referencyjną typu RHF wyznaczamy dla jonu A^+ . Wtedy metoda EA-EOM-CC zastosowana do zamkniętopowłokowego układu A^+ będzie opisywać stan otrzymany po przyłączeniu jednego elektronu, a więc układ A . Podobnie opisując ten sam otwartopowłokowy rodnik A możemy przyjąć jako stan referencyjny zamkniętopowłokowy anion A^- i stosując metodę IP-EOM-CC otrzymać rozwiązania dla układu A^- pozbawionego jednego elektronu, a więc dla rodnika A . Takie możliwości wykorzystania metody IP-EOM-CC oraz EA-EOM-CC pozwalają inaczej spojrzeć na zastosowanie metody EOM-CC dla układów zjonizowanych. Należałoby zatem mówić o zastosowaniu metody EA-EOM-CC dla układów, do których przyłączono jeden elektron oraz o zastosowaniu metody IP do opisu sytuacji, w której jeden elektron został usunięty z układu. Proces dołączania lub usuwania elektronu może prowadzić do powstawania jonów (odpowiednio: ujemnych lub dodatnich) ale też może prowadzić do układów elektrycznie obojętnych jeżeli układem wyjściowym był zamkniętopowłokowy jon dodatni lub ujemny. Zatem mówiąc o zastosowaniu metody EOM-CC do układów jednokrotnie zjonizowanych będziemy mieć na myśli układy otrzymane po przyłączeniu jednego elektronu (EA-EOM-CC) lub usunięciu jednego elektronu (IP-EOM-CC) z układu wyjściowego. Zauważmy, że powyższa zasada odnosząca się do stanów jednokrotnie zjonizowanych jest identyczna z filozofią traktowania układów dwukrotnie zjonizowanych, o której była mowa we wstępie do niniejszej pracy.

4 Równania na amplitudy w metodzie DIP-EOM-CC

Metoda EOM-CC dedykowana wyznaczaniu podwójnego potencjału jonizacji [67, 69, 70] jest w swojej konstrukcji bardzo zbliżona do metody EOM stosowanej do stanów jednokrotnie zjonizowanych. Stosują się do niej uwagi zamieszczone na końcu rozdziału 3.2. Wynika stąd, że głównym celem obliczeń metodą DIP-EOM-CC jest uzyskanie opisu procesu usuwania dwóch elektronów z układu oraz charakterystyki stanów elektronowych otrzymanych po ich usunięciu. Jeżeli układ wyjściowy jest atomem lub cząsteczką obojętną wtedy wyznaczamy podwójny potencjał jonizacji oraz uzyskujemy opis stanów dwukrotnie dodatnio zjonizowanych. Natomiast w przypadku kiedy stan wyjściowy jest dwukrotnie ujemnie zjonizowany wtedy metoda DIP-EOM-CC (jako związana z procesem eliminacji z układu dwóch elektronów) pozwala uzyskać opis układu elektrycznie obojętnego. Przykładem może być, wspomniane we wstępie, wyznaczanie stanów elektronowych atomu tlenu biorąc za punkt wyjścia zamkniętopowłokowy jon O^{-2} . Wykonując obliczenia DIP-EOM-CC możemy wyznaczyć wszystkie termy atomowe uzyskując poprawną symetrię na podstawie funkcji referencyjnej RHF.

Drugim obszarem zastosowań metody DIP-EOM-CC, także zasygnalizowanym we wstępie, jest wyznaczanie krzywych energii potencjalnej związane z dysocjacją wiązania pojedynczego. Dobrym przykładem może być dysocjacja cząsteczki F_2 . Homolityczne zrywanie wiązania $F - F$ stwarza na poziomie metody RHF zasadnicze trudności, jako że dysocjacja prowadzi do powstania fragmentów otwartopowłokowych. Wyjściem z tej sytuacji jest dołączenie do cząsteczki F_2 dwóch elektronów. Otrzymujemy jon F_2^{-2} (izolektronowy z dimerem Ne_2), który dysocjuje na zamkniętopowłokowe jony F^- (izoelektronowe z atomem neonu). Można zatem dla wszystkich odległości międzyatomowych uzyskać poprawną funkcję referencyjną typu RHF. Zastosowanie do niej schematu DIP-EOM-CC (usunięcie dwóch elektronów) pozwala na uzyskanie dla każdego punktu poprawnego opisu wyjściowej cząsteczki F_2 [75]. Tego rodzaju postępowanie może być z powodzeniem zastosowane do opisu zrywania wiązania pojedynczego w cząsteczkach, które po dołączeniu dwóch elektronów dysocjują na fragmenty zamkniętopowłokowe [68, 75, 106].

Metodę DIP-EOM-CC definiujemy poprzez określenie operatora $R(k)$, który w

tym przypadku można zapisać na poziomie metody CCSD jako

$$R(k) = R_2(k) \quad (42)$$

a na poziomie metody CCSDT [67] jako

$$R(k) = R_2(k) + R_3(k) \quad (43)$$

Zauważmy, że na poziomie metody DIP-EOM-CC nie da się skonstruować operatora R_1 .

Zapis operatorów R_2 i R_3 w języku drugiej kwantyzacji przedstawia się następująco

$$R_2(k) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} r_{ij} j i \quad (44)$$

$$R_3(k) = \frac{1}{6} \sum_{i,j,l}^a r_{ijl}^a a^\dagger l j i \quad (45)$$

Podobnie jak we wcześniejszych wariantach metody EOM-CC, otrzymujemy równanie macierzowe

$$\bar{\bar{H}}_N \mathbf{R}(\mathbf{k}) = \omega_{\mathbf{k}} \mathbf{R}(\mathbf{k})$$

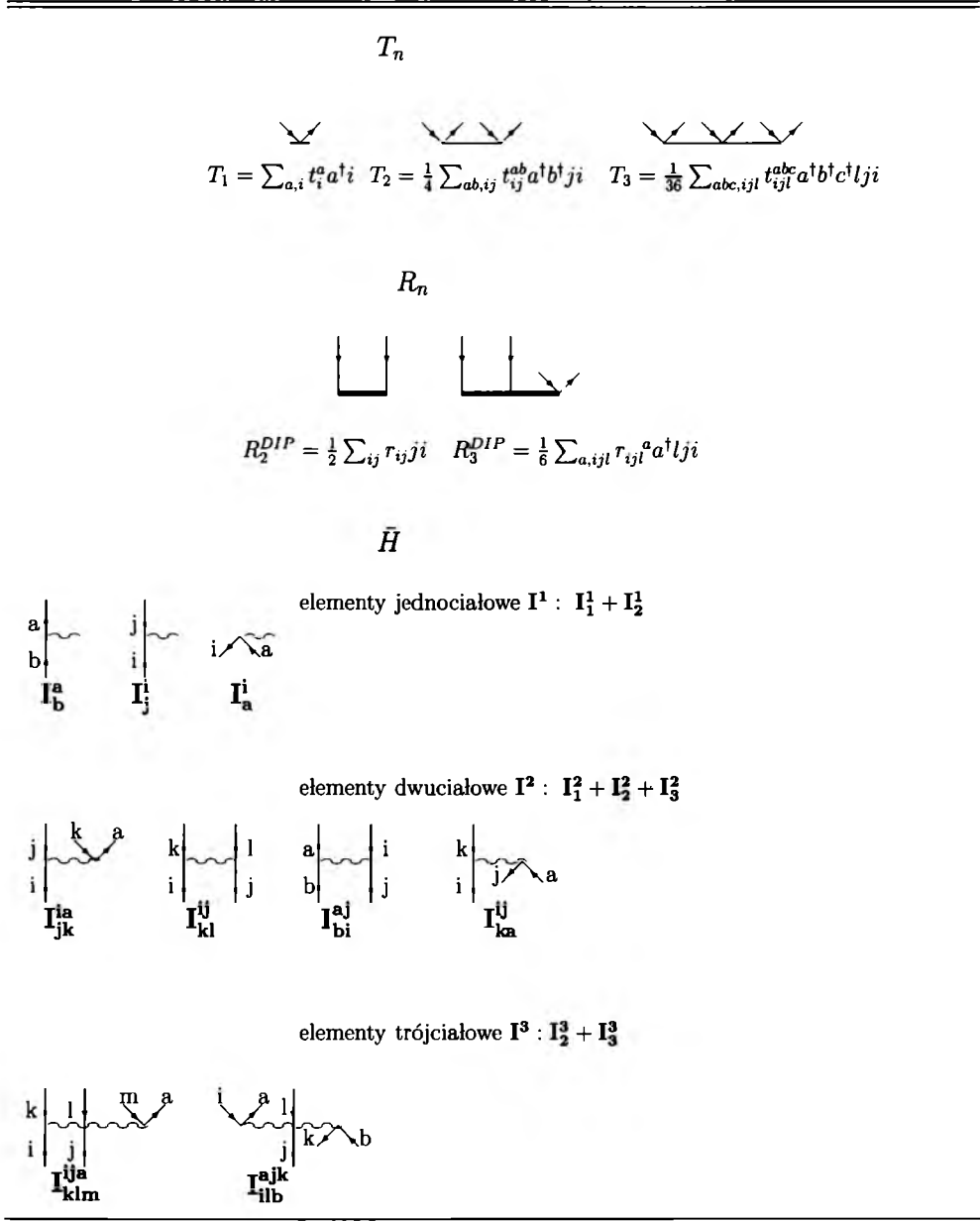
którego rozwiązanie sprowadza się do diagonalizacji macierzy operatora $\bar{\bar{H}}_N$, tym razem w podprzestrzeni konfiguracji Φ_{ij} (dla modelu CCSD) albo w podprzestrzeni konfiguracji Φ_{ij} oraz Φ_{ijl}^a dla modelu CCSDT. Wprowadzając metodę Davidsona, uogólnioną dla macierzy niesymetrycznych, należy skonstruować równania na amplitudy r_{ij} lub r_{ij} i r_{ijl}^a (dla modelu CCSDT), które w formie ogólnej można zapisać jako (dla modelu CCSDT).

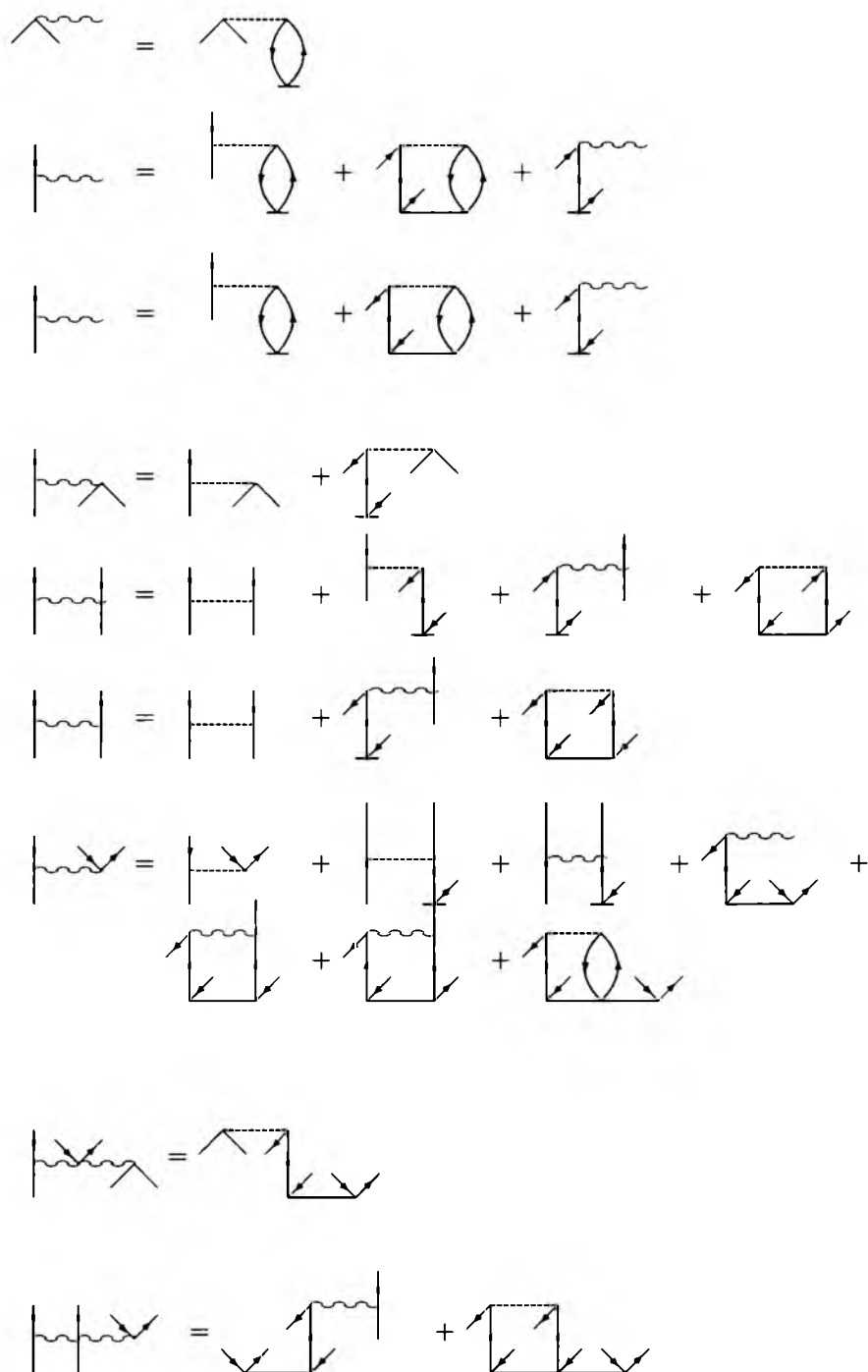
$$r_{ij}(k) = \langle \Phi_{ij} | (\bar{\bar{H}}_N (R_2(k) + R_3(k)))_c | \Phi_0 \rangle \quad (46)$$

$$r_{ijl}^a(k) = \langle \Phi_{ijl}^a | (\bar{\bar{H}}_N (R_2(k) + R_3(k)))_c | \Phi_0 \rangle \quad (47)$$

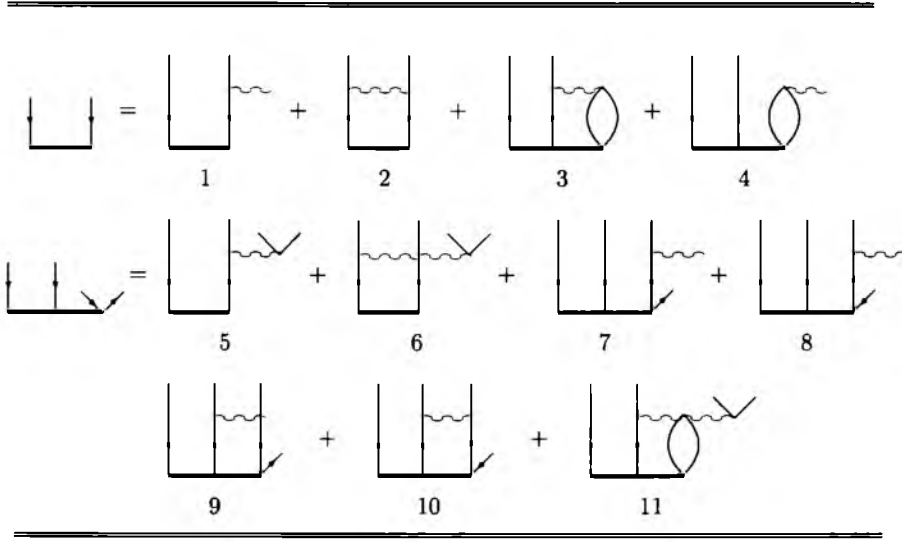
Ponieważ metoda DIP-EOM-CC jest (łącznie z DEA-EOM-CC) centralną metodą w niniejszej pracy, zatem wydaje się uzasadnione zaprezentowanie odpowiednich równań definiujących tę metodę (podanych po raz pierwszy w pracy [67]). W tym celu należy najpierw wprowadzić diagramatyczny obraz stosownych operatorów, co jest przedstawione na Rys. 1, w odniesieniu do operatorów T_n , R_n oraz elementów składowych operatora $\bar{\bar{H}}_N$. Zauważmy, że te ostatnie oznaczono symbolem I_k^n gdzie

indeksy n i k informują, że jest to element n -ciałowy, posiadający k linii anihilacyjnych. Definicja tychże elementów, a więc ich rozwinięcie wynikające ze wzoru $\bar{H}_N = e^{-T} H_N e^T$, jest przedstawiona na Rys. 2.



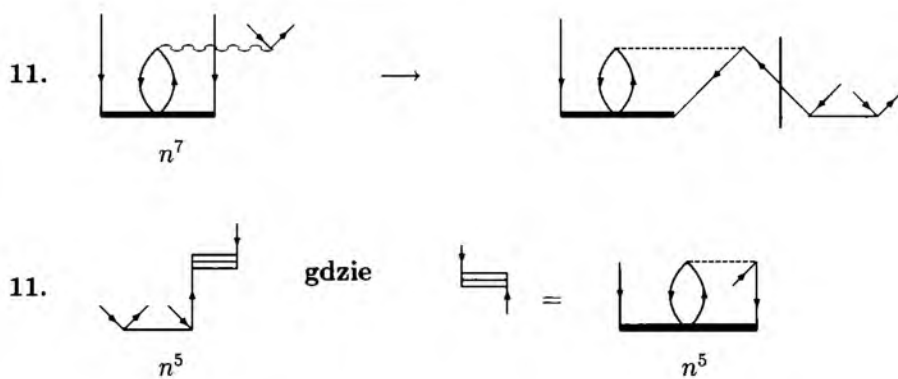


Rysunek 2. Diagramatyczna postać elementów hamiltonianu transformowanego do równań metody DIP-EOM-CCSDT.

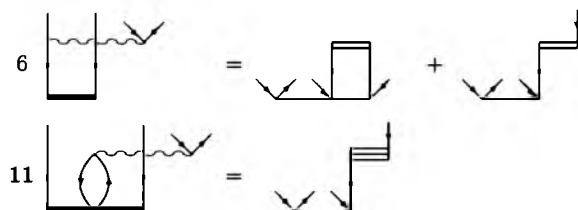


Rysunek 3. Diagramatyczna postać równań na prawy wektor w metodzie DIP-EOM-CCSDT w formie standardowej.

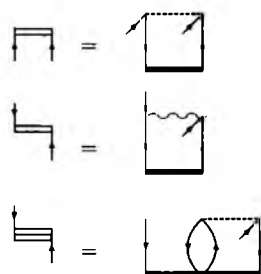
Na Rys. 3 zaprezentowano diagramatyczne równania na amplitudy r_{ij} i r_{ijl}^a w postaci wynikającej bezpośrednio z równań (46,47). Zauważmy, że niektóre wyrażenia (diagramy nr 6 i 11, zaznaczone kolorem czerwonym) angażują trójciałowe elementy operatora $\bar{H}_N$, z czym wiąże się wysoki koszt wyznaczenia wartości tychże wyrażeń. Należy w tym przypadku zastosować inny algorytm, mianowicie taki jaki przykładowo został pokazany na Rys. 4 w odniesieniu do diagramu nr 11 z Rys. 3. Konstruujemy diagram nr 11 używając trójciałowego elementu $\bar{H}_N$ w postaci rozwiniętej i zmieniamy kolejność tworzenia diagramu pośredniego, przyjmując jako pierwszy ten fragment, który angażuje operator R_3 (ostatni diagram w drugiej linii), a po wyznaczeniu jego wartości obliczany wkład do równania na amplitudę r_{ijl}^a (pierwszy diagram w drugiej linii Rys. 4). Obydwa etapy skalują się z rozmiarem układu jak n^5 zamiast wyjściowego n^7 . Diagramatyczny zapis wkładów do równania na amplitudę r_{ijl}^a po faktoryzacji (diagramy 6 i 11 z Rys. 4) został umieszczony na Rys. 5, a występujące tam diagramy pośrednie zdefiniowano na Rys. 6.



Rysunek 4. Przykład faktoryzacji wkładu do równania na prawy wektor w metodzie DIP-EOM-CCSDT.



Rysunek 5. Diagramatyczna postać sfaktoryzowanych wkładów do równań na prawy wektor w metodzie DIP-EOM-CCSDT. Diagramy pośrednie niezbędne do tego zapisu zawiera Rys. 6.



Rysunek 6. Diagramy pośrednie do sfaktoryzowanej postaci równań na prawy wektor w metodzie DIP-EOM-CCSDT.

Algebraiczna postać równań na amplitudy r_{ij} oraz r_{ijl}^a została zamieszczona w Tab. 1. Zauważmy, że w równaniu na amplitudę r_{ijl}^a występuje wyraz F_{ijl}^a , który został zdefiniowany w dwóch wariantach. Jeżeli równanie odpowiada wersji niesfaktoryzowanej uwzględniamy wariant $F_{ijl}^a b)$. W przeciwnym przypadku bierzemy pod uwagę wielkość $F_{ijl}^a c)$, w której pojawiają się diagramy pośrednie χ_{ef} oraz χ_{ie} zdefiniowane w Tab. 2 (bliższe szczegóły zamieszczone są w pracy [67]).

Tabela 1. Wyrażenia algebraiczne równań na prawy wektor w metodzie DIP-EOM-CC w formalizmie orbitalowym.

Wyrażenie ^{a)}	
DIP-EOM-CCSD	
$(\bar{H}_N R)_{ij} =$	$P(i/j)[-r_{im}I_j^m + \frac{1}{2}r_{mn}I_{ij}^{mn}]$
DIP-EOM-CCSDT	
$(\bar{H}_N R)_{ij} =$	$P(i/j)[-r_{im}I_j^m + \frac{1}{2}r_{mn}I_{ij}^{mn} - 2r_{imn}^e I_{je}^{mn} + r_{imn}^e I_{ej}^{mn} + r_{mnj}^e I_{ie}^{mn} + r_{ijm}^e I_e^m - r_{imj}^e I_e^m]$
$(\bar{H}_N R)_{ijl}^a =$	$P(i/j)[-r_{im}I_{jl}^{ma} + \frac{1}{2}r_{ijl}^e I_e^a - \frac{1}{2}r_{ijm}^a I_l^m - r_{mjl}^a I_i^m + \frac{1}{2}r_{mnl}^a I_{ij}^{mn} + r_{imn}^a I_{jl}^{mn} - r_{iml}^e I_{je}^{ea} - \frac{1}{2}r_{ijm}^e I_{le}^{ma} + r_{ijm}^e I_{el}^{ma} - r_{imj}^e I_{el}^{ma}] + F_{ijl}^a$
$F_{ijl}^a b) =$	$P(i/j)[\frac{1}{2}r_{mn}I_{ijl}^{mna} - 2r_{imn}^e I_{jel}^{mna} + r_{imn}^e I_{ejl}^{mna} + r_{mnj}^e I_{iel}^{mna}]$
$F_{ijl}^a c) =$	$P(i/j)[\frac{1}{2}t_{ijl}^{efa} \chi_{ef} + t_{jl}^{ea} \chi_{ie}]$

^{a)} Sumowanie na prawej stronie równania przebiega po powtarzających się indeksach; $P(i/j)$ oznacza, że należy także uwzględnić składnik, w którym i zostało zamienione z j ; ponadto składowe hamiltonianu transformowanego $\bar{H}_N(I_{tu}^{s\dots})$ są zdefiniowane w literaturze [104, 105], a wyrażenia pośrednie $\chi_{tu}^{rs\dots}$ w Tabeli 2.

^{b)} Wersja standardowa.

^{c)} Wersja sfaktoryzowana.

Tabela 2. Wyrażenia pośrednie do sfaktoryzowanych postaci równań na prawy wektor w metodzie DIP-EOM-CCSDT.

Wyrażenie ^{a)}
$\chi_{ab} = r_{mn} v_{ab}^{mn}$ $\chi_{ia} = r_{mn} I_{ia}^{mn} - 2r_{imn}^e v_{ae}^{mn} + r_{mni}^e v_{ae}^{mn} + r_{imn}^e v_{ea}^{mn}$

^{a)} Sumowanie na prawej stronie wyrażenia przebiega po powtarzających się indeksach.

5 Równania na amplitudy w metodzie DEA-EOM-CC

Metoda oznaczona akronimem DEA-EOM-CC [72] jest przeznaczona, formalnie biorąc, do wyznaczania podwójnego powinowactwa elektronowego. Jednakże, podobnie jak w przypadku metody opisanej w poprzednim rozdziale, chodzi tu o opis układów powstałych po przyłączeniu dwóch elektronów. Kiedy takie układy są interesujące? Wtedy, kiedy punktem wyjścia jest atom lub molekula dwukrotnie zjonizowana dodatnio. Zatem, chcąc wyznaczyć na podstawie metody RHF, np. energię termów elektronowych atomu węgla, konstruujemy funkcję referencyjną dla jonu C^{+2} (zamkniętopowłokowego, izoelektronowego z atomem berylu) i wykonując obliczenia typu DEA otrzymujemy w pełni poprawny, z zachowaniem wymaganej symetrii, opis atomu węgla. Podobnie jak w przypadku metody DIP interesującym obszarem zastosowań jest wyznaczanie krzywych energii potencjalnej dla wiązania pojedynczego. W tym jednakże przypadku chodzi o takie układy, których jony, otrzymane przez usunięcie dwóch elektronów, dysocjują na fragmenty zamkniętopowłokowe. Przykładem mogą być dimery metali alkalicznych. Np. dimer Na_2 dysocjuje na otwartopowłokowe atomy sodu, natomiast jon Na_2^{+2} na zamkniętopowłokowe jony Na^+ (izoelektronowe z atomem neonu). W tym drugim przypadku można więc zastosować jako wyznacznik referencyjny funkcję RHF i dla każdego punktu odtworzyć stan elektronowy molekuly Na_2 dołączając, w ramach metody DEA-EOM-CC, dwa elektrony.

W metodzie DEA-EOM-CCSD operator $R(k)$ definiujemy następująco:

$$R(k) = R_2(k) \quad (48)$$

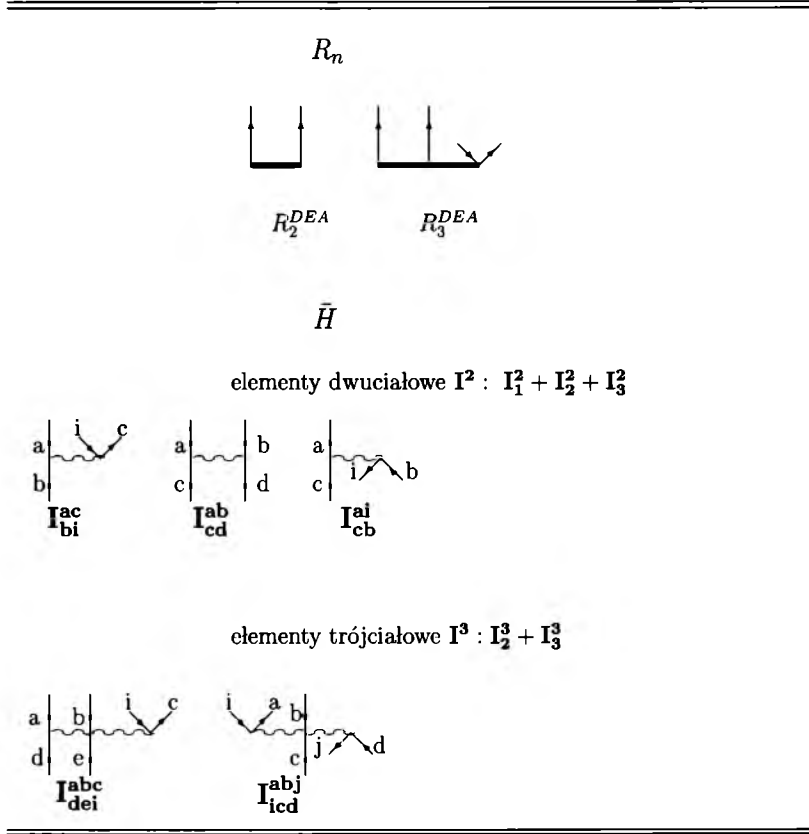
$$R_2(k) = \frac{1}{2} \sum_{a,b} r^{ab} a^\dagger b^\dagger \quad (49)$$

a w modelu DEA-EOM-CCSDT [72] dodatkowo wprowadzamy operator $R_3(k)$ (patrz Rys. 8):

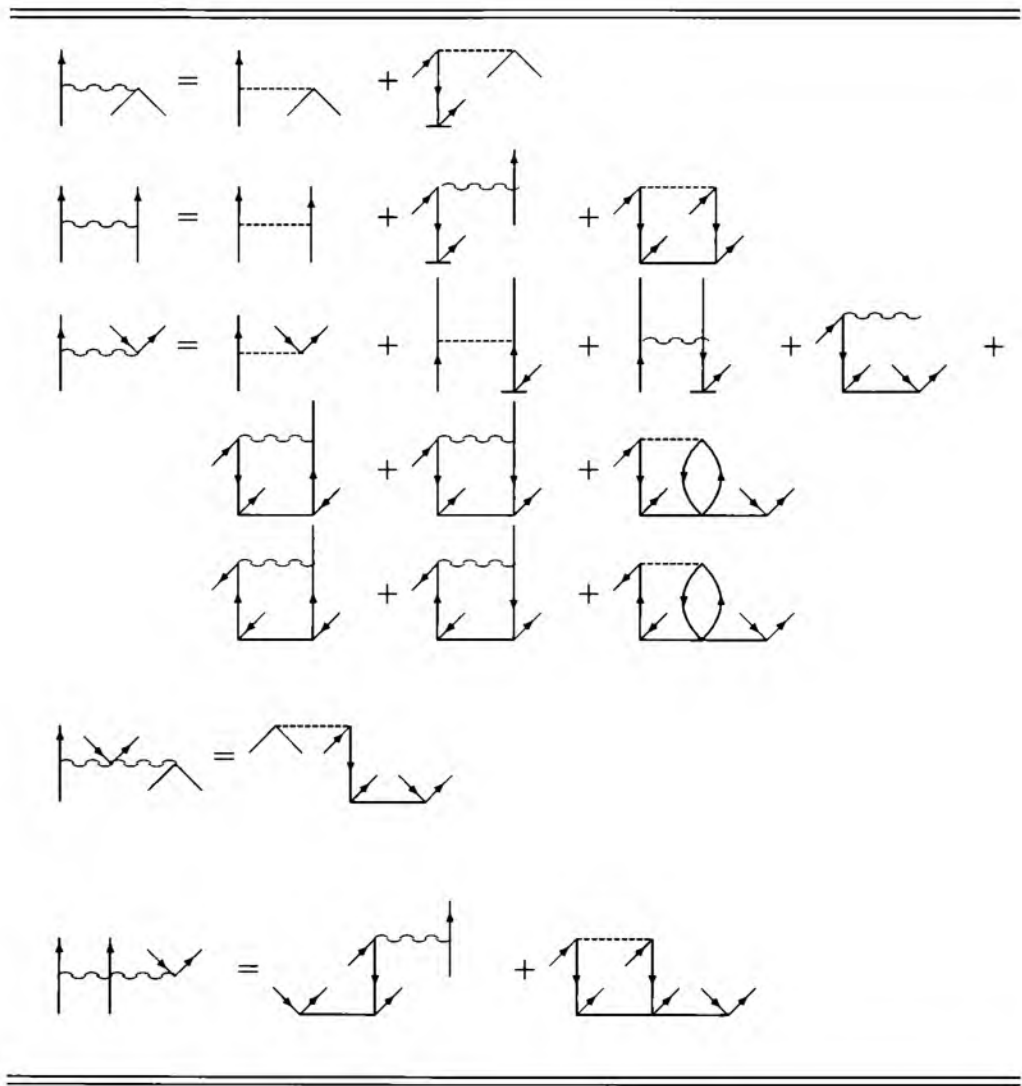
$$R_3(k) = \frac{1}{2} \sum_{a,b,c} r_i^{abc} a^\dagger b^\dagger c^\dagger i \quad (50)$$

Jak widać metodę DEA-EOM-CC można potraktować jako symetryczne odbicie metody DIP-EOM-CC, a równania w formie diagramatycznej można otrzymać odwracając kierunek strzałek. Dla kompletności prezentacji obu metod przedstawimy

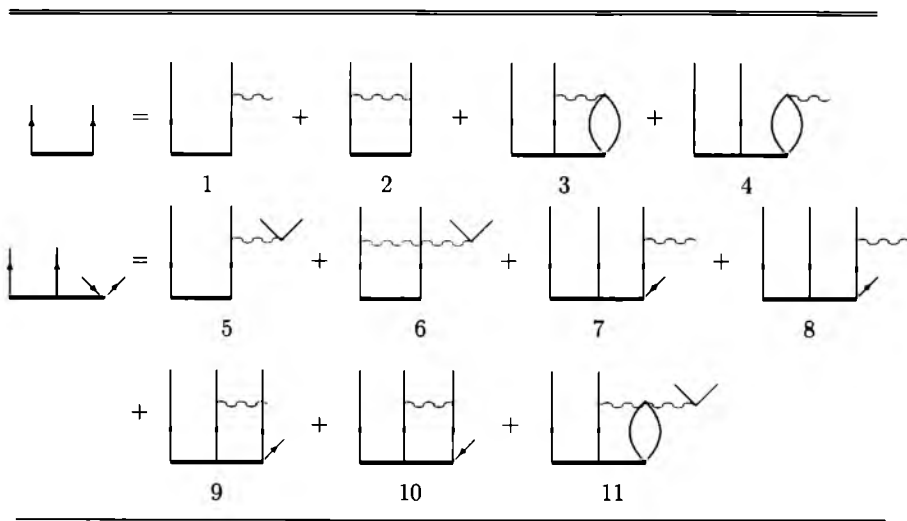
także w pełnej postaci diagramy dla metody DEA. Ponieważ niektóre elementy operatora $\bar{H}_N$, występujące w równaniach DEA są identyczne jak w przypadku DIP, zatem na Rys. 7 zostały przedstawione tylko te, które były nieobecne na Rys. 1. Ich definicja (elementów z Rys. 7) została podana na Rys. 8. Równania na amplitudy R_2 i R_3 w postaci niesfaktoryzowanej zamieszczono na Rys. 9, natomiast sama procedura faktoryzacji jest zilustrowana na Rys. 10 i 11. (patrz praca [72]).



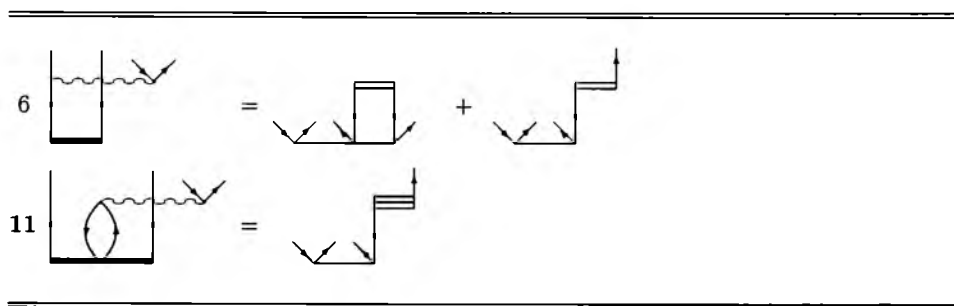
Rysunek 7. Forma diagramatyczna operatorów R_n oraz $\bar{H}_N$ (zamieszczono tylko te, które nie występują na Rys. 1) pojawiających się w metodzie DEA-EOM-CCSDT. Elementy składowych hamiltonianu transformowanego zawarte są na Rys. 8.



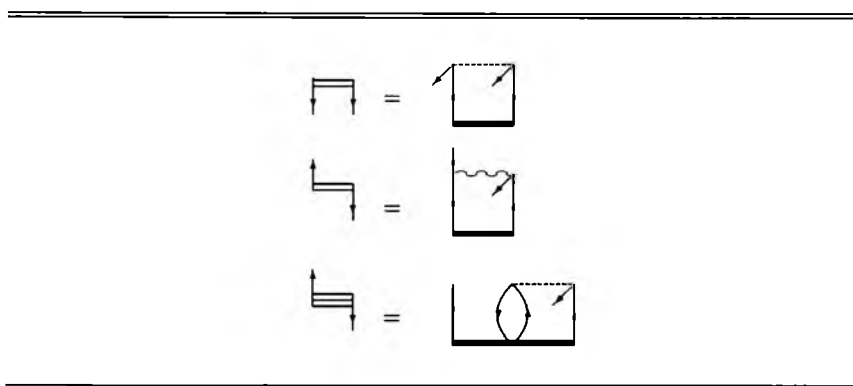
Rysunek 8. Diagramatyczna postać elementów hamiltonianu transformowanego (zamieszczono tylko te, których nie było na Rys. 2) do równań metody DEA-EOM-CCSDT.



Rysunek 9. Diagramatyczna postać równań na prawy wektor w metodzie DEA-EOM-CCSDT w formie standardowej.



Rysunek 10. Diagramatyczna postać sfaktoryzowanych wkładów do równań na prawy wektor w metodzie DEA-EOM-CCSDT. Diagramy pośrednie niezbędne do tego zapisu zawiera Rys. 11.



Rysunek 11. Diagramy pośrednie do sfaktoryzowanej postaci równań na prawy wektor w metodzie DEA-EOM-CCSDT.

Podobnie jak w przypadku metody DIP w kolejnych dwóch tabelach Tab. 3 i 4 umieszczono wyrażenia algebraiczne będące składnikami równań na amplitudy (Tab. 3) oraz algebraiczne definicje wyrażeń pośrednich (Tab. 4), które są obecne w wariacie sfaktoryzowanym (wariant c) w Tabeli 3.

Tabela 3. Wyrażenia algebraiczne równań na prawy wektor w metodzie DEA-EOM-CC w formalizmie orbitalowym.

Wyrażenie ^{a)}	
DEA-EOM-CCSD	
$(\bar{H}_N R)^{ab} =$	$P(a/b)[r^{ae}I_e^b + \frac{1}{2}r^{ef}I_{ef}^{ab}]$
DEA-EOM-CCSDT	
$(\bar{H}_N R)^{ab} =$	$P(a/b)[r^{ae}I_e^b + \frac{1}{2}r^{ef}I_{ef}^{ab} + 2r_m^{aef}I_{ef}^{bm} - r_m^{aef}I_{ef}^{mb} - r_m^{efb}I_{ef}^{am} + r_m^{abe}I_e^m - r_m^{aeb}I_e^m]$
$(\bar{H}_N R)^{abc}_i =$	$P(a/b)[r^{ae}I_{ei}^{bc} + \frac{1}{2}r_i^{abe}I_e^c - \frac{1}{2}r_m^{abc}I_i^m + r_i^{ebc}I_e^a + \frac{1}{2}r_i^{efc}I_{ef}^{ab} + r_i^{aef}I_{ef}^{bc} - r_m^{aec}I_{ei}^{bm} - \frac{1}{2}r_m^{abe}I_{ie}^{mc} + r_m^{abe}I_{ei}^{mc} - r_m^{aeb}I_{ei}^{mc}] + F_i^{abc}$
$F_i^{abc\ b)} =$	$P(a/b)[\frac{1}{2}r^{ef}I_{efi}^{abc} + 2r_m^{aef}I_{efi}^{bmc} - r_m^{aef}I_{efi}^{mbc} - r_m^{efb}I_{efi}^{amc}]$
$F_i^{abc\ c)} =$	$P(a/b)[\frac{1}{2}t_{mni}^{abc}\chi^{mn} - t_{mi}^{bc}\chi^{am}]$

^{a)} Sumowanie na prawej stronie równania przebiega po powtarzających się indeksach; $P(a/b)$ oznacza, że należy także uwzględnić składnik, w którym a zostało zamienione z b ; ponadto składowe hamiltonianu transformowanego $\bar{H}_N(I_{tu}^{rs\dots})$ są zdefiniowane w literaturze [104, 105], a wyrażenia pośrednie $\chi_{tu\dots}^{rs\dots}$ w Tabeli 4.

^{b)} Wersja standardowa.

^{c)} Wersja sfaktoryzowana.

Tabela 4. Wyrażenia pośrednie do sfaktoryzowanych postaci równań na prawy wektor w metodzie DEA-EOM-CCSDT.

Wyrażenie ^{a)}
$\chi^{ij} = r^{ef} v_{ef}^{ij}$ $\chi^{ai} = r^{ef} I_{ef}^{ai} + 2r_m^{aef} v_{ef}^{im} - r_m^{efa} v_{ef}^{im} - r_m^{aef} v_{ef}^{mi}$

^{a)} Sumowanie na prawej stronie wyrażenia przebiega po powtarzających się indeksach.

6 Pierwsze pochodne energii po zaburzeniu — stan podstawowy

Zakładamy, iż hamiltonian zależny od pola można zapisać w sposób następujący

$$H(\lambda) = H + \lambda O \quad (51)$$

gdzie λ jest skalarnym parametrem charakteryzującym wielkość zaburzenia reprezentowanego przez operator O . Punktem wyjścia dla wyprowadzenia wyrażenia na pierwsze pochodne jest wyrażenie na energię korelacji w metodzie sprzężonych klastrów, w którym zarówno hamiltonian jak i operatory klasterowe zależą od zaburzenia

$$\Delta E(\lambda) = \langle 0 | e^{-T(\lambda)} H_N(\lambda) e^{T(\lambda)} | 0 \rangle \quad (52)$$

Różniczkując obie strony po parametrze λ zgodnie z regułą różniczkowania iloczynu otrzymamy

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta E(\lambda)}{d\lambda} &= \langle 0 | \frac{de^{-T(\lambda)}}{d\lambda} H_N(\lambda) e^{T(\lambda)} | 0 \rangle \\ &+ \langle 0 | e^{-T(\lambda)} \frac{dH_N(\lambda)}{d\lambda} e^{T(\lambda)} | 0 \rangle \\ &+ \langle 0 | e^{-T(\lambda)} H_N(\lambda) \frac{de^{T(\lambda)}}{d\lambda} | 0 \rangle \end{aligned} \quad (53)$$

Biorąc wartość pochodnej dla $\lambda = 0$ otrzymamy po kilku prostych przekształceniach wyrażenie na pierwszą pochodną

$$\frac{d\Delta E(\lambda)}{d\lambda} \Big|_{\lambda=0} = \langle 0 | e^{-T} O_N e^T | 0 \rangle + \langle 0 | e^{-T} [H_N, T^{(1)}] e^T | 0 \rangle \quad (54)$$

gdzie przez $T^{(1)}$ oznaczyliśmy pierwszą pochodną operatora T po zaburzeniu czyli

$$T^{(1)} = \frac{dT}{d\lambda} \Big|_{\lambda=0} \quad (55)$$

Korzystając z wcześniej przyjętej notacji (Rozdział 2), że $\bar{X} = e^{-T} X e^T$ możemy ostatnie wyrażenie zapisać w sposób bardziej zwarty:

$$\frac{d\Delta E(\lambda)}{d\lambda} \Big|_{\lambda=0} = \langle 0 | \bar{O}_N | 0 \rangle + \langle 0 | [\bar{H}_N, T^{(1)}] | 0 \rangle \quad (56)$$

gdzie uwzględniliśmy fakt, że operatory T oraz $T^{(1)}$ są przemienne. Pamiętając, że zapis komutatorowy generuje wyłącznie diagramy związane, możemy powyższe wyrażenie zapisać jako

$$\Delta E^\lambda = \langle 0 | \bar{O}_N | 0 \rangle + \langle 0 | (\bar{H}_N T^{(1)})_c | 0 \rangle \quad (57)$$

gdzie dla zwięzłości zapisu przyjęliśmy oznaczenie $\frac{d\Delta E(\lambda)}{d\lambda}|_{\lambda=0} = \Delta E^\lambda$. Podobne postępowanie możemy przeprowadzić dla równania na amplitudy, które w obecności zaburzenia przyjmuje postać

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | e^{-T(\lambda)} H_N(\lambda) e^{T(\lambda)} | 0 \rangle = 0 \quad (58)$$

Różniczkując powyższe równanie po parametrze λ i wykonując analogiczne operacje algebraiczne jak w przypadku wyrażenia na energię korelacji otrzymujemy równanie:

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | \bar{O}_N | 0 \rangle + \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | [\bar{H}_N, T^{(1)}] | 0 \rangle = 0 \quad (59)$$

Ostatnie równanie może posłużyć do wyznaczenia pierwszej pochodnej z operatora klasterowego, która to wielkość może być wykorzystana do wyznaczenia pochodnej energii, patrz równanie (57). Dla uproszczenia zapisu wprowadźmy operatory rzutowe P i Q

$$P = |0\rangle\langle 0| \quad (60)$$

$$Q = \sum_{ab\dots ij\dots} |\Phi_{ij\dots}^{ab\dots}\rangle\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots}| \quad (61)$$

Równanie (59) staje się więc równaniem operatorowym

$$Q\bar{O}_N P + Q[\bar{H}_N, T^{(1)}]P = 0 \quad (62)$$

Zauważmy, że równania (56) i (57) dają inne rozwiązania dla każdego zaburzenia, zatem należałoby wyznaczać pierwsze pochodne operatora klasterowego dla każdej z badanych własności molekularnych oddzielnie. Okazałoby się to szczególnie niewygodne przy optymalizacji geometrii, kiedy należy wyznaczyć pochodne po wszystkich $(3n-6)$ stopniach swobody lub po $3n$ współrzędnych kartezjańskich. Trudność tę da się ominąć zgodnie z propozycją Handy'ego i Schaefera [107] oraz Bartletta i współpracowników [83,108] stosując przedstawiony poniżej ciąg przekształceń. Rozwijając komutator otrzymujemy

$$Q\bar{O}_N P + Q\bar{H}_N T^{(1)} P - Q T^{(1)} \bar{H}_N P = 0 \quad (63)$$

Najprostszy sposób eliminacji operatora $T^{(1)}$ z wyrażenia na pierwszą pochodną energii polega na wpisaniu pomiędzy operatory $\bar{H}_N$ i $T^{(1)}$ rozwinięcia operatora jednostkowego ($1 = P + Q$). W wyniku tej operacji otrzymujemy następujące składniki

$$\begin{aligned} Q\bar{O}_NP + Q\bar{H}_NPT^{(1)}P + Q\bar{H}_NQ T^{(1)}P \\ - QT^{(1)}P\bar{H}_NP - QT^{(1)}Q\bar{H}_NP = 0 \end{aligned} \quad (64)$$

z których dwa (drugi i piąty) są równe zeru. Pierwszy z nich ponieważ operator $T^{(1)}$ generuje wyłącznie wyznaczniki z podprzestrzeni Q , drugi ze względu na spełnienie równań CC, tzn. ze względu na równość $Q\bar{H}_NP = 0$. Otrzymujemy zatem zależność:

$$Q\bar{O}_NP + Q\bar{H}_NQ T^{(1)}P - QT^{(1)}P\bar{H}_NP = 0 \quad (65)$$

którą można zapisać także jako:

$$Q\bar{O}_NP + Q(\bar{H}_N - \Delta E_0)QT^{(1)}P = 0 \quad (66)$$

Możemy z powyższego równania wyznaczyć operator $QT^{(1)}P$ jako

$$QT^{(1)}P = -(Q\bar{H}_NQ - \Delta E_0)^{-1}Q\bar{O}_NP \quad (67)$$

i wstawić do równania (57) otrzymując wyrażenie na pierwszą pochodną energii wolne od operatora $T^{(1)}$

$$\Delta E^\lambda = \langle 0|\bar{O}_N|0\rangle + \langle 0|\bar{H}_NQ(\Delta E_0 - Q\bar{H}_NQ)^{-1}Q\bar{O}_N|0\rangle \quad (68)$$

Wprowadzając nowy operator Λ zdefiniowany jako

$$\langle 0|\Lambda Q = \langle 0|\bar{H}_NQ(\Delta E - Q\bar{H}_NQ)^{-1}Q \quad (69)$$

możemy ostatecznie zapisać pochodną energii jako

$$\Delta E^\lambda = \langle 0|(1 + \Lambda)\bar{O}_N|0\rangle \quad (70)$$

Wielkość Λ jest operatorem deekscytacji, który, podobnie jak operator klasterowy T można zapisać jako sumę operatora jednoelektronowego, dwuelektronowego, etc.

$$\Lambda = \Lambda_1 + \Lambda_2 + \dots \quad (71)$$

Z kolei operator Λ_n zapisujemy w języku drugiej kwantyzacji jako

$$\Lambda_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{\substack{i,j,l,\dots \\ a,b,c,\dots}} \lambda_{abc\dots}^{ijl\dots} i^\dagger j^\dagger l^\dagger \dots cba \quad (72)$$

Eliminacja operatora $T^{(1)}$ umożliwia wyznaczenie pochodnych energii po dowolnym parametrze pod warunkiem, że znany jest operator Λ .

Ten sam wynik można osiągnąć startując z nieco innego punktu wyjścia, mianowicie z funkcjonału na energię w metodzie CC. Funkcjonał ten ma postać

$$\mathcal{E}(\Lambda, T) = \langle 0 | (1 + \Lambda) e^{-T} H_N e^T | 0 \rangle = \langle 0 | (1 + \Lambda) \bar{H}_N | 0 \rangle \quad (73)$$

Wyrażenie na $\mathcal{E}$ można otrzymać rozważając pochodne energii CC dane znanym wyrażeniem $\Delta E = \langle 0 | \bar{H}_N | 0 \rangle$ przy warunku jakim są równania na amplitudy zapisane ogólnie jako $\langle \Phi_{ij\cdots}^{ab\cdots} | \bar{H}_N | 0 \rangle = 0$ (równanie więzów). Wyznaczanie pochodnych w przypadku istnienia więzów prowadzi się metodą nieoznaczonych czynników Lagrange'a. Jak łatwo się domyślić rolę współczynników Lagrange'a pełnią amplitudy $\lambda_{ab\cdots}^{ij\cdots}$, przez które należy przemnożyć równanie więzów i dodać do wyjściowego wyrażenia na energię. Otrzymujemy w ten sposób langranżjan, który stanowi punkt wyjścia do wyznaczania pochodnych. Lagranżjan ten jest identyczny z funkcjonałem energii w metodzie CC. Różniczkując $\mathcal{E}$ po amplitudach $\lambda_{ab\cdots}^{ij\cdots}$ otrzymujemy równania CC, natomiast biorąc pochodne po amplitudach $t_{ij\cdots}^{ab\cdots}$ generujemy równania na amplitudy operatora Λ .

7 Pierwsze pochodne energii po zaburzeniu — stany wzbudzone i zjonizowane

Funkcjonał, który jest podstawą do wyznaczania pochodnych dla stanów wzbudzonych i zjonizowanych przedstawia się następującym wyrażeniem

$$\mathcal{E}(L, T, R) = \langle 0 | L e^{-T} H_N e^T R | 0 \rangle \quad (74)$$

i, jak widać, jest zależny od trzech operatorów: L , T i R . Pochodną tego funkcjonału po zaburzeniu wyznaczmy zgodnie z regułami różniczkowania jako:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \lambda} &= \langle 0 | L e^{-T} H_N e^T \frac{\partial R}{\partial \lambda} | 0 \rangle \\ &+ \langle 0 | \frac{\partial L}{\partial \lambda} e^{-T} H_N e^T R | 0 \rangle \\ &+ \langle 0 | L e^{-T} \frac{\partial H_N}{\partial \lambda} e^T R | 0 \rangle \\ &+ \langle 0 | L e^{-T} H_N e^T \frac{\partial T}{\partial \lambda} R | 0 \rangle \\ &- \langle 0 | L e^{-T} \frac{\partial T}{\partial \lambda} H_N e^T R | 0 \rangle \end{aligned} \quad (75)$$

Pierwsze dwa składniki sumują się do zera ze względu na stacjonarność funkcjonału $\mathcal{E}$ względem amplitud l i r . Uwzględniając równanie (51) i wprowadzając komutator możemy zapisać powyższe wyrażenie w formie bardziej zwartej ($\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \lambda} = \mathcal{E}^\lambda$):

$$\mathcal{E}^\lambda = \langle 0 | L [\bar{H}_N, \frac{\partial T}{\partial \lambda}] R | 0 \rangle + \langle 0 | L \bar{O} R | 0 \rangle \quad (76)$$

Zauważmy, że powyższe równanie jest bardzo podobne do równania (57) z poprzedniego rozdziału. Zgodnie z równaniem (57) pochodna energii po zaburzeniu składa się z dwóch składników: pierwszy to była wartość oczekiwana operatora zaburzenia, w drugim występowało wyrażenie komutatorowe z pierwszej pochodnej operatora klasterowego. Różnica w stosunku do ostatniego równania sprowadza się tylko do zastąpienia wektorów bra ($\langle 0 |$) i ket ($| 0 \rangle$) przez wektory $\langle 0 | L$ i $R | 0 \rangle$. I podobnie jak w poprzednim przypadku pochodna z energii wymaga znajomości pierwszej pochodnej amplitud klasterowych po zaburzeniu, co jest z punktu widzenia praktyki obliczeniowej sytuacją bardzo niekorzystną, ponieważ, jak wspomniano wcześniej, musiałyby one być wyznaczane niezależnie dla każdego zaburzenia. W sytuacji stanu podstawowego pierwszą pochodną operatora klasterowego po zaburzeniu można

było wyeliminować z czym wiązało się wprowadzenie dodatkowych równań na amplitudy operatora Λ . Podobny zabieg można zastosować także w tym przypadku. Po kilku przekształceniach, opisanych szczegółowo w pracy [84] wyrażenie na pierwszą pochodną sprowadza się do dwóch składników:

$$\begin{aligned}\mathcal{E}^\lambda &= \langle 0 | L e^{-T} \frac{\partial H_N}{\partial \lambda} e^T R | 0 \rangle \\ &+ \langle 0 | Z e^{-T} \frac{\partial H_N}{\partial \lambda} e^T | 0 \rangle\end{aligned}\quad (77)$$

Zauważmy, że pierwszy składnik w powyższym równaniu możemy uważać za wyrażenie na wartość oczekiwaną operatora $\frac{\partial H_N}{\partial \lambda}$ tzn.

$$\mathcal{E}^\lambda = \langle \tilde{\Psi} | \frac{\partial H_N}{\partial \lambda} | \Psi \rangle \quad (78)$$

jeżeli $\tilde{\Psi}$ i Ψ zdefiniujemy jako:

$$\langle \tilde{\Psi} | = \langle 0 | L e^{-T} \quad (79)$$

$$| \Psi \rangle = e^T R | 0 \rangle \quad (80)$$

Drugi składnik w równaniu (77) zawiera operator Z , który spełnia w równaniach EOM podobną rolę jak operator Λ w teorii pierwszych pochodnych dla stanu podstawowego. Dla modelu CCSD możemy więc zapisać

$$Z = Z_1 + Z_2 \quad (81)$$

oraz

$$Z_1 = \sum_{ia} z_a^i i^\dagger a \quad (82)$$

$$Z_2 = \frac{1}{4} \sum_{ijab} z_{ab}^{ij} i^\dagger j^\dagger ba \quad (83)$$

Operator Z znajdujemy rozwiązując układ równań liniowych

$$\langle 0 | Z | \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} \rangle = -\langle 0 | \Xi | \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} \rangle [\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | \bar{H} - E_o | \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} \rangle]^{-1} \quad (84)$$

Natomiast wprowadzony powyżej operator Ξ , zapisany dla modelu CCSD jako

$$\Xi = \Xi_1 + \Xi_2 \quad (85)$$

zdefiniowany jest przy użyciu operatorów kreacji anihilacji jako operator deekscytacji (podobnie jak operator Λ w teorii pierwszych pochodnych energii stanu podstawowego)

$$\Xi_1 = \sum_{ia} \xi_a^i i^\dagger a \quad (86)$$

$$\Xi_2 = \frac{1}{4} \sum_{ijab} \xi_{ab}^{ij} i^\dagger j^\dagger ba \quad (87)$$

Równania na amplitudy operatora Ξ wynikają z poniższego wzoru

$$\xi_a^i = \langle 0 | L \bar{H}_N | Q \rangle \langle Q | R | \Phi_a^i \rangle \quad (88)$$

$$\xi_{ab}^{ij} = \langle 0 | L \bar{H}_N | Q \rangle \langle Q | R | \Phi_{ab}^{ij} \rangle \quad (89)$$

W odniesieniu do powyższych równań należy zaznaczyć, że operator Q reprezentuje tutaj wyznaczniki o wzbudzeniach wyższych niż te, które wynikają z rozważanego modelu metody CC. Innymi słowy dla modelu CCSD operator Q będzie zawierał konfiguracje o wzbudzeniach trzykrotnych i wyższych. Diagramatyczny obraz powyższych równań można znaleźć w pracy [88] natomiast odpowiednie wyrażenia algebraiczne w odniesieniu do metody EE-EOM-CC przedstawiono w [84], natomiast w odniesieniu do metody IP-EOM-CC w pracy [89].

Różnicowanie powyższych równań ze względu na rodzaj metody EOM-CC następuje na poziomie definicji operatorów R i L . Te same równania — jeżeli chodzi o ich ogólną formę — zostaną wykorzystane również w przypadku metod DIP-EOM-CC oraz DEA-EOM-CC. Szczegółowe równania dotyczące ostatnio wymienionych metod zostaną przedstawione w części poświęconej badaniom własnym.

8 Macierz gęstości

Wyznaczanie pochodnych energii ulega znacznemu uproszczeniu od strony formalnej jeżeli są one sformułowane w języku macierzy gęstości. Jednocząstkową zredukowaną macierz gęstości definiujemy jako

$$\rho(x, x') = N \int \Psi(x, x_2, x_3, \dots, x_N) \Psi^*(x', x_2, x_3, \dots, x_N) dx_2 dx_3 \dots dx_N \quad (90)$$

przy założeniu, że funkcja falowa Ψ jest unormowana. W bazie funkcji jednoelektronowych $\rho(x, x')$ możemy zapisać jako:

$$\rho(x, x') = \sum_{pq} \phi_q(x) \gamma_{qp} \phi_p^*(x') \quad (91)$$

Wartość oczekiwana operatora O dla funkcji falowej Ψ jest dana wyrażeniem

$$\bar{O} = \langle \Psi | O | \Psi \rangle \quad (92)$$

Zakładając, że operator O jest operatorem jednoelektronowym

$$O = \sum_{pq} o_{pq} p^\dagger q \quad (93)$$

możemy wartość oczekiwaną operatora O zapisać jako

$$\bar{O} = \sum_{pq} o_{pq} \gamma_{pq} \quad (94)$$

gdzie jednocząstkową macierz gęstości γ_{pq} zdefiniowano jako

$$\gamma_{pq} = \langle \Psi | p^\dagger q | \Psi \rangle \quad (95)$$

W metodzie sprzężonych klasterów wartość oczekiwaną operatora dla funkcji (nieunormowanej) $\Psi = e^T | \Phi_0 \rangle$ dana jest wyrażeniem

$$\bar{O} = \frac{\langle 0 | e^{T^\dagger} O e^T | 0 \rangle}{\langle 0 | e^{T^\dagger} e^T | 0 \rangle} \quad (96)$$

Można wykazać, por. [109], że diagramy niezwiązane generowane przez licznik powyższego wyrażenia są dokładnie kompensowane przez mianownik zatem

$$\bar{O} = (\langle 0 | e^{T^\dagger} O e^T | 0 \rangle)_c \quad (97)$$

co prowadzi do następującego wyrażenia na macierz gęstości:

$$\gamma_{pq} = (\langle 0 | e^{T^\dagger} p^\dagger q e^T | 0 \rangle)_c \quad (98)$$

Powyższe wyrażenie rozwija się w nieskończony szereg zatem praktyczne jego zastosowanie wymaga arbitralnego ucięcia, co jest istotnym mankamentem tego podejścia.

W związku z tym macierz gęstości w metodzie sprzężonych klastrów wyraża się poprzez funkcję odpowiedzi. Zapisując równanie na pochodną energii stanu podstawowego, (70), jako

$$\Delta E^\lambda = \langle 0 | (1 + \Lambda) e^{-T} O e^T | 0 \rangle \quad (99)$$

możemy natychmiast wydedukować wyrażenie na elementy macierzy gęstości:

$$\begin{aligned} \gamma_{pq} &= \langle 0 | (1 + \Lambda) e^{-T} p^\dagger q e^T | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | (1 + \Lambda) (p^\dagger q e^T)_c | 0 \rangle \end{aligned} \quad (100)$$

W odniesieniu do energii stanów wzbudzonych i zjonizowanych analogiczne wyrażenie, patrz równanie (77), na wartość pierwszej pochodnej ma postać:

$$\mathcal{E}^\lambda = \langle 0 | L e^{-T} O e^T R | 0 \rangle + \langle 0 | Z e^{-T} O e^T | 0 \rangle \quad (101)$$

z której wynika wzór na jednocząstkową macierz gęstości dla stanów wzbudzonych i zjonizowanych

$$\gamma_{pq} = \langle 0 | L e^{-T} p^\dagger q e^T R | 0 \rangle + \langle 0 | Z e^{-T} p^\dagger q e^T | 0 \rangle \quad (102)$$

lub równoważnie,

$$\gamma_{pq} = \langle 0 | L (p^\dagger q e^T)_c R | 0 \rangle + \langle 0 | Z (p^\dagger q e^T)_c | 0 \rangle \quad (103)$$

Ponieważ w zakres niniejszej pracy wchodzi opracowanie wyrażień na analityczne pochodne dla jednolektronowego operatora zaburzenia, w związku z tym pominię analizę dwucząstkowej macierzy gęstości. Zauważmy, że finalnym celem do zrealizowania w niniejszej pracy będzie zapisanie pierwszych pochodnych energii poprzez macierz gęstości γ_{pq} i takie wyrażenia będą przedstawione w części poświęconej badaniom własnym.

9 Badania własne

Zgodnie z tym co zostało napisane we wstępie w ramach badań własnych zostaną wyróżnione dwie części. W pierwszej zostaną przedstawione wyniki, których nowatorstwo polega na poszerzeniu metod DIP-EOM-CC oraz DEA-EOM-CC o możliwość analitycznego wyznaczania pierwszych pochodnych po polu stanowiącym zaburzenie hamiltonianu układu. Zostaną one przedstawione w dwóch podrozdziałach: w pierwszym — w odniesieniu do metody poświęconej podwójnemu potencjałowi jonizacji, w drugiej — do metody podwójnego powinowactwa elektronowego. Należy zaznaczyć, że mimo iż obydwie rozważane metody są formalnie do siebie podobne i równania w postaci diagramatycznej dla jednej metody można otrzymać poprzez odwrócenie strzałek w drugiej, to jednak w praktycznych zastosowaniach równania te przybierają różne formy ze względu na inny sposób faktoryzacji.

W drugiej części zostaną zaprezentowane wyniki badań nad przydatnością metody DEA-EOM-CC i DIP-EOM-CC do opisu krzywych energii potencjalnej dimerów metali alkalicznych na przykładzie cząsteczek Li_2 i Na_2 (DEA) oraz cząsteczki etanu (DIP).

9.1 Metoda podwójnego potencjału jonizacji (DIP-EOM-CC)

Punktem wyjścia dla wyprowadzenia wyrażeń na pierwsze pochodne energii jest funkcjonal energii przytoczony w rozdziale siódmym przy omawianiu pochodnych energii dla stanów wzbudzonych i zjonizowanych, równanie (74):

$$\begin{aligned}\mathcal{E}(L, R, T) &= \langle 0 | L \tilde{H}_N R | 0 \rangle \\ &= \langle 0 | L e^{-T} H_N e^T R | 0 \rangle\end{aligned}$$

Przyjmujemy, że wszystkie cztery wielkości jakie pojawiają się po prawej stronie równania, L , R , T i H_N są funkcjami parametru zaburzenia λ , tzn. możemy zapisać: $L(\lambda)$, $T(\lambda)$, $R(\lambda)$ i $H_N(\lambda)$. Różniczkując po parametrze λ , albo mówiąc bardziej precyzyjnie, dokonując wariacji funkcjonału, otrzymujemy omówione w rozdziale siódmym wyrażenie, równanie (77):

$$\mathcal{E}^\lambda = \langle 0 | L e^{-T} \frac{\partial H_N}{\partial \lambda} e^T R | 0 \rangle + \langle 0 | Z e^{-T} \frac{\partial H_N}{\partial \lambda} e^T | 0 \rangle$$

Zatem wyznaczenie pełnych pierwszych pochodnych sprowadza się do iteracyjnego rozwiązania dwóch dodatkowych układów równań oprócz tych, które występują w standardowej metodzie EOM (tzn. poświęconej wyznaczaniu energii).

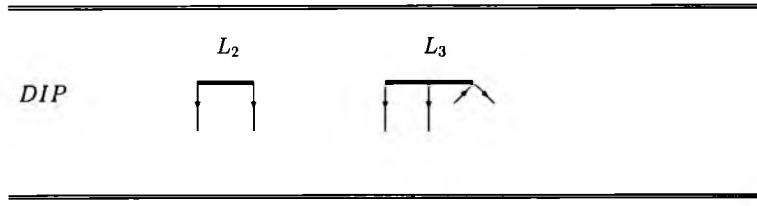
Pierwszy z nich związany jest z wyznaczaniem operatora L . W metodzie DIP-EOM-CCSD jest on definiowany następująco:

$$L(k) = L_2(k) \tag{104}$$

$$L_2(k) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} l^{ij} i^\dagger j^\dagger \tag{105}$$

a w modelu DIP-EOM-CCSDT pojawia się również operator $L_3(k)$ (patrz Rys. 12):

$$L_3(k) = \frac{1}{6} \sum_{i,j,m} l_a^{ijm} i^\dagger j^\dagger m^\dagger a \tag{106}$$

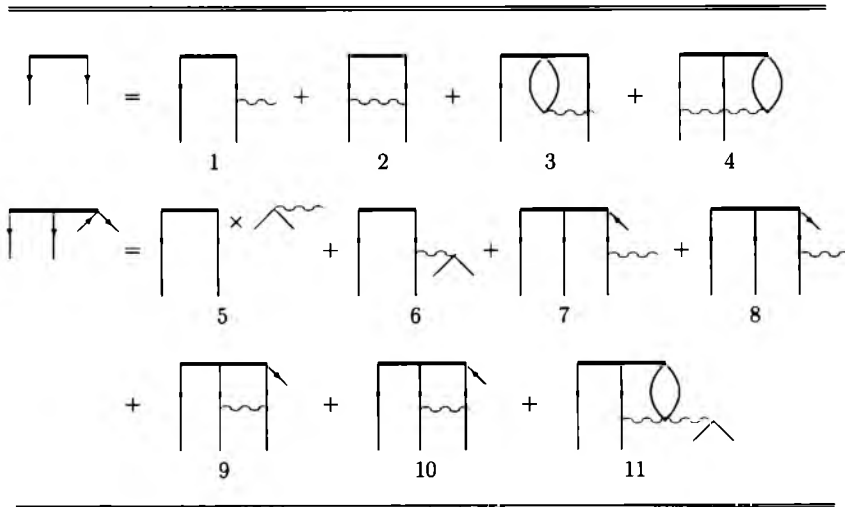


Rysunek 12. Forma diagramatyczna operatorów L_n pojawiających się w metodzie DIP-EOM-CCSDT.

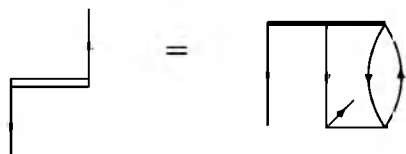
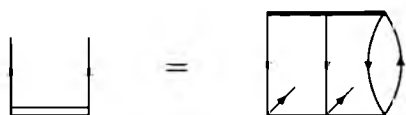
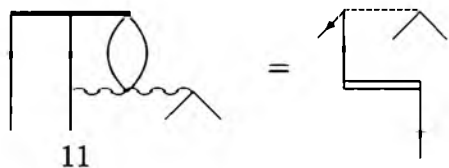
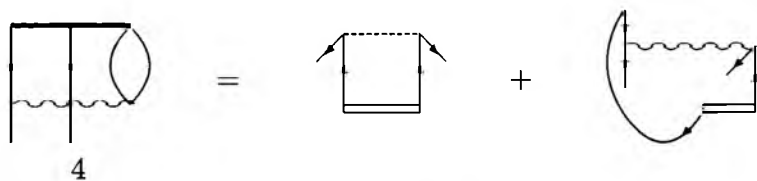
W celu znalezienia wartości DIP rozwiązywane jest równanie własne:

$$\langle 0|L(k)(\bar{\bar{H}}_N) = \langle 0|L(k)\omega_k \quad (107)$$

Postać diagramatyczną równań na lewy wektor zawiera Rys. 13.



Rysunek 13. Diagramatyczna postać równań na lewy wektor w metodzie DIP-EOM-CCSDT w formie standardowej.



Rysunek 14. Diagramatyczna postać sfaktoryzowanych wkładów oraz diagramów pośrednich do równań na lewy wektor w metodzie DIP-EOM-CCSDT.

Podobnie jak w przypadku równań na amplitudy operatora R jest zdecydowanie korzystniej zastosować formę sfaktoryzowaną tychże równań, która dotyczy diagramów nr 4 i nr 11 z Rys. 13. Postać finalną, taką jaka została zaprogramowana, przedstawia Rys. 14.

Wyrażenia algebraiczne do obu form równań umieszczono w Tab. 5. Dla modelu DIP-EOM-CCSDT równania te są dość proste i relatywnie tanie w obliczeniach.

Tabela 5. Wyrażenia algebraiczne w równaniu na lewy wektor w metodzie
DIP-EOM-CC w formalizmie orbitalowym.

Wyrażenie ^{a)}	
DIP-EOM-CCSD	
$(L\bar{H}_N)^{ij}$	$= P(i/j) \left[-l^{im} I_m^j + \frac{1}{2} l^{mn} I_{mn}^{ij} \right]$
DIP-EOM-CCSDT	
$(L\bar{H}_N)^{ij}$	$= P(i/j) \left[-l^{im} I_m^j + \frac{1}{2} l^{mn} I_{mn}^{ij} - 2l^{imn}_e I_{mn}^{je} + l^{imn}_e I_{mn}^{ej} + l^{mnj}_e I_{mn}^{ie} \right] + F^{ij}$
$(L\bar{H}_N)^{ijk}_a$	$= P(i/j) \left[\frac{1}{2} l^{ij} I_a^k - l^{im} I_{ma}^{jk} - \frac{1}{2} l^{ijm}_a I_m^k - l^{mjk}_a I_m^i + \frac{1}{2} l^{ijk}_e I_a^e - l^{imk}_e I_{ma}^{je} - \frac{1}{2} l^{ijm}_e I_{ma}^{ek} \right. \\ \left. + l^{ijm}_e I_{ma}^{ek} - l^{imj}_e I_{ma}^{ek} + \frac{1}{2} l^{mnk}_a I_{mn}^{ij} + l^{imn}_a I_{mn}^{jk} \right] + F_a^{ijk}$
$F^{ij} \text{ b)}$	$= P(i/j) \left[l^{mno}_e I_{mno}^{ije} - l^{mno}_e I_{mno}^{iej} \right]$
$F^{ij} \text{ c)}$	$= P(i/j) \left[\frac{1}{2} v_{ef}^{ij} \chi^{ef} - I_{me}^{ij} \chi^{me} \right]$
$F_a^{ijk} \text{ b)}$	$= P(i/j) \left[-2l^{imn}_e I_{na}^{ek} + l^{imn}_e I_{amn}^{kej} + l^{mnj}_e I_{amn}^{kie} \right]$
$F_a^{ijk} \text{ c)}$	$= P(i/j) v_{ea}^{ik} \chi^{ej}$

^{a)} Sumowanie na prawej stronie równania przebiega po powtarzających się indeksach; $P(i/j)$ oznacza, że należy także uwzględnić składnik, w którym i zostało zamienione z j ; ponadto składowe hamiltonianu transformowanego $\bar{H}_N(I_{tu}^{rs\dots})$ są zdefiniowane w literaturze [104, 105], a wyrażenia pośrednie $\chi_{tu\dots}^{rs\dots}$ w Tabeli 6.

^{b)} Wersja standardowa.

^{c)} Wersja sfaktoryzowana.

W powyższej tabeli, w wariancie sfaktoryzowanym, wykorzystano wyrażenia pośrednie χ^{ab} i χ^{ia} zdefiniowane w Tab. 6.

Tabela 6. Wyrażenia pośrednie do sfaktoryzowanych postaci równań na lewy wektor w metodzie DIP-EOM-CCSDT.

Wyrażenie ^{a)}	
χ^{ab}	$= 2l_{e\,mno}^{mno\,abe} - l_{e\,mno}^{mno\,aeb}$
χ^{ia}	$= -2l_{e\,mn}^{imn\,iae} + l_{e\,mn}^{imn\,iea} + l_{e\,mn}^{mni\,iae}$

^{a)} Sumowanie na prawej stronie wyrażenia przebiega po powtarzających się indeksach.

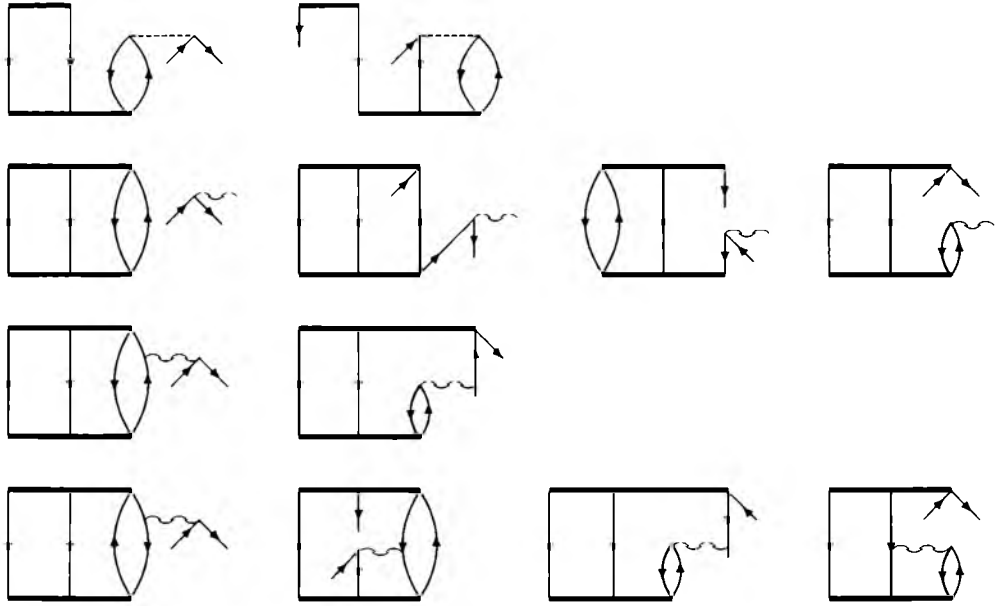
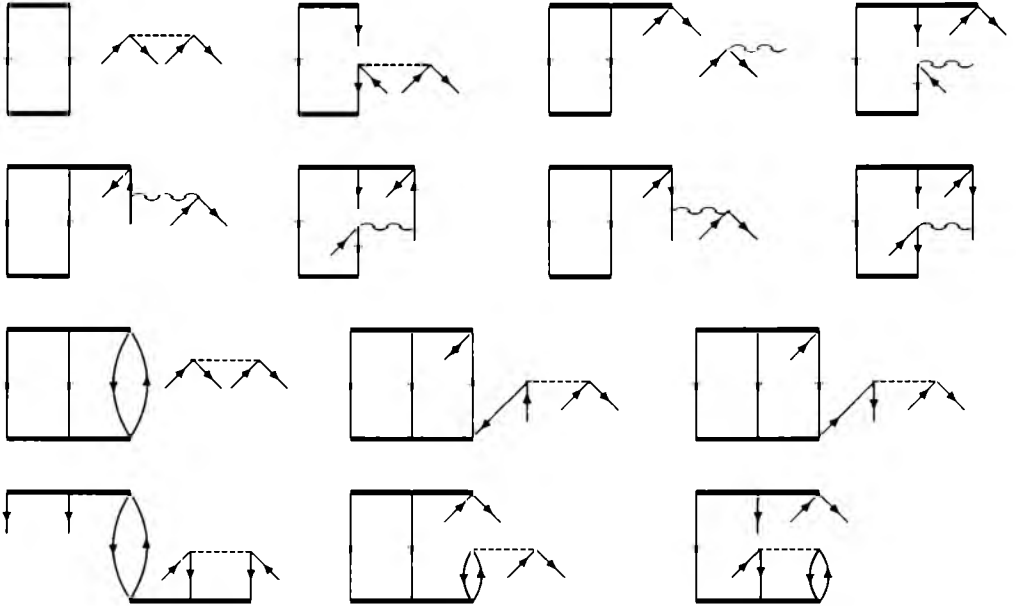
W Tab. 7 zestawiono amplitudy lewego i prawego wektora własnego macierzy $\bar{H}$ uzyskane przy użyciu metody DIP-EOM-CCSDT' (tj. wariantu hybrydowego) dla cząsteczki HF w bazie POL1 dla stanu podstawowego, $X^1\Sigma^+$, i czterech stanów wzbudzonych o symetrii: $2^1\Sigma^+$, $1^1\Pi$, $1^3\Sigma^+$, $1^3\Pi$.

Tabela 7. Porównanie amplitud lewego i prawego wektora własnego macierzy $\bar{H}$ w metodzie DIP-EOM-CCSDT' dla cząsteczki HF w bazie POL1.

$X^1\Sigma^+$			$2^1\Sigma^+$			$1^1\Pi$		
Nr konf.	Lewy	Prawy	Nr konf.	Lewy	Prawy	Nr konf.	Lewy	Prawy
1.	0.0010	0.0012	1.	-0.0016	-0.0019	1.	-0.0241	-0.0207
2.	0.0022	0.0025	2.	-0.0230	-0.0215	2.	-0.0195	-0.0180
3.	-0.9982	-0.9982	3.	-0.0217	-0.0207	3.	-0.9099	-0.9208
4.	0.0009	0.0014	4.	-0.0003	-0.0001	4.	0.0002	0.0002
5.	0.0009	0.0014	5.	-0.0003	-0.0001	5.	0.0002	0.0002
6.	0.0020	0.0018	6.	-0.0149	-0.0119	6.	-0.0004	-0.0003
7.	0.0016	0.0026	7.	0.0409	0.0434	7.	0.0005	0.0004
8.	0.0111	0.0120	8.	-0.9164	-0.9239	8.	0.0000	0.0000

$1^3\Sigma^+$			$1^3\Pi$		
Nr konf.	Lewy	Prawy	Nr konf.	Lewy	Prawy
1.	0.0168	0.0120	1.	-0.0162	-0.0118
2.	0.0174	0.0179	2.	-0.0198	-0.0164
3.	-0.8364	-0.8541	3.	-0.8880	-0.9062
4.	-0.0002	-0.0001	4.	0.0002	0.0002
5.	0.0011	0.0011	5.	-0.0001	-0.0001
6.	0.0007	0.0008	6.	0.0001	0.0000
7.	0.0001	0.0000	7.	-0.0003	-0.0002
8.	0.0000	0.0000	8.	-0.0001	-0.0001

Drugi układ równań dotyczy amplitud operatora Ξ . Ich forma diagramatyczna została zamieszczona na Rys. 15 a wyrażenia algebraiczne zamieszczono w Tab. 8. Jak widać z Rys. 15 na poziomie międzywertekowym, tzn. pomiędzy operatorami R i L musimy mieć poziom wzbudzenia/ionizacji wyższy od tego, jaki wynika z definicji operatora L_3 . W ramach rozważanego modelu pojawiają się więc wzbudzenia/ionizacje odpowiadające operatorowi L_4 (poprzeczna linia przecina sześć linii pionowych) lub L_5 (poprzeczna linia przecina osiem linii pionowych). Zauważmy, że im wyższy model jest rozważany w obliczeniach tym wyższy poziom wzbudzenia pojawia się w rozważanych diagramach. Np. dla modelu angażującego operatory L_4 i R_4 międzywertekowy poziom wzbudzenia będzie odpowiadał operatorom L_5 i L_6 .

$\xi_a^i :$

 $\xi_{ab}^{ij} :$


Rysunek 15. Diagramatyczna postać równań na amplitudy Ξ (tj. ξ_a^i oraz ξ_{ab}^{ij}) w metodzie DIP-EOM-CC w formie diagramów antysymetryzowanych.

Tabela 8. Wyrażenia algebraiczne (forma antysymetryzowana) na amplitudy Ξ (tj.

ξ_a^i oraz ξ_{cb}^{ij}) w metodzie DIP-EOM-CC.

Wyrażenie ^{a)}	
ξ_a^i	$ \begin{aligned} &= \frac{1}{2}l^{mn}r_{mno}^e v_{ea}^{oi} + \frac{1}{2}l^{im}r_{mno}^e v_{ae}^{no} + \frac{1}{2}l^{mno}r_{mno}^e I_a^i - \frac{1}{2}l_{a}^{mno}r_{mno}^e I_e^i \\ &+ \frac{1}{2}l_{e}^{ino}r_{mno}^e I_a^m + \frac{1}{2}l_{a}^{mni}r_{mno}^e I_e^o + \frac{1}{2}l_{f}^{mno}r_{mno}^e I_{ea}^{fi} + \frac{1}{2}l_{f}^{mni}r_{mno}^e I_{ea}^{of} - \frac{1}{2}l_{e}^{mnp}r_{mno}^e I_{pa}^{oi} \\ &- \frac{1}{2}l_{e}^{mip}r_{mno}^e I_{ap}^{no} - \frac{1}{2}l_{a}^{mnp}I_{ep}^{oi} - \frac{1}{2}l_{a}^{moi}r_{mnp}^e I_{oe}^{np} \end{aligned} $
ξ_{ab}^{ij}	$ \begin{aligned} &= \frac{1}{2}l^{mn}r_{mn}v_{ab}^{ij} + P(i/j)l^{mi}r_{mn}v_{ab}^{nj} + \frac{1}{2}P(i/j)P(a/b)l^{mnj}r_{mn}I_a^i \\ &+ P(a/b)l^{mij}r_{mn}^a I_a^n + \frac{1}{2}P(i/j)l^{mni}r_{mn}I_{ab}^{ej} + l_{e}^{mij}r_{mn}I_{ab}^{ne} \\ &- \frac{1}{2}P(a/b)l_{a}^{mno}r_{mn}I_{ob}^{ij} - P(a/b)P(i/j)l_{b}^{mjo}r_{mn}I_{ao}^{ni} + \frac{1}{2}l_{e}^{mno}r_{mno}^e v_{ab}^{ij} \\ &- \frac{1}{2}P(i/j)l_{e}^{mni}r_{mno}^e v_{ab}^{oj} - \frac{1}{2}P(a/b)l_{a}^{mno}r_{mno}^e v_{eb}^{ij} + \frac{1}{2}l_{e}^{ijo}r_{mno}^e v_{ab}^{mn} \\ &+ \frac{1}{2}P(a/b)P(i/j)l_{b}^{mnj}r_{mno}^e v_{ea}^{oi} + \frac{1}{2}P(a/b)l_{b}^{mij}r_{mno}^e v_{ae}^{no} \end{aligned} $

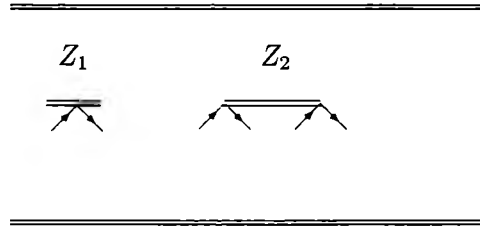
^{a)} Sumowanie na prawej stronie równania przebiega po powtarzających się indeksach; $P(i/j)$ oznacza, że należy także uwzględnić składnik, w którym i zostało zamienione z j i podobnie w przypadku $P(a/b)$.

Rozwiązanie równań na amplitudy ξ_a^i oraz ξ_{ab}^{ij} umożliwia wyznaczenie amplitud definiujących operator Z , zgodnie z równaniem (84). Równanie to w modelu CCSD przybiera postać:

$$\langle 0|Z|\Phi_i^a\rangle = -\langle 0|\Xi|\Phi_i^a\rangle[\langle \Phi_i^a|\bar{H} - E_o|\Phi_i^a\rangle]^{-1} \quad (108)$$

$$\langle 0|Z|\Phi_{ij}^{ab}\rangle = -\langle 0|\Xi|\Phi_{ij}^{ab}\rangle[\langle \Phi_{ij}^{ab}|\bar{H} - E_o|\Phi_{ij}^{ab}\rangle]^{-1} \quad (109)$$

Operatory Z_1 i Z_2 pojawiają się w diagramatycznych wyrażeniach na elementy macierzy gęstości, zatem konieczne jest zdefiniowanie ich formy diagramatycznej. Została ona przedstawiona na Rys. 16.



Rysunek 16. Diagramatyczna postać operatorów Z_n .

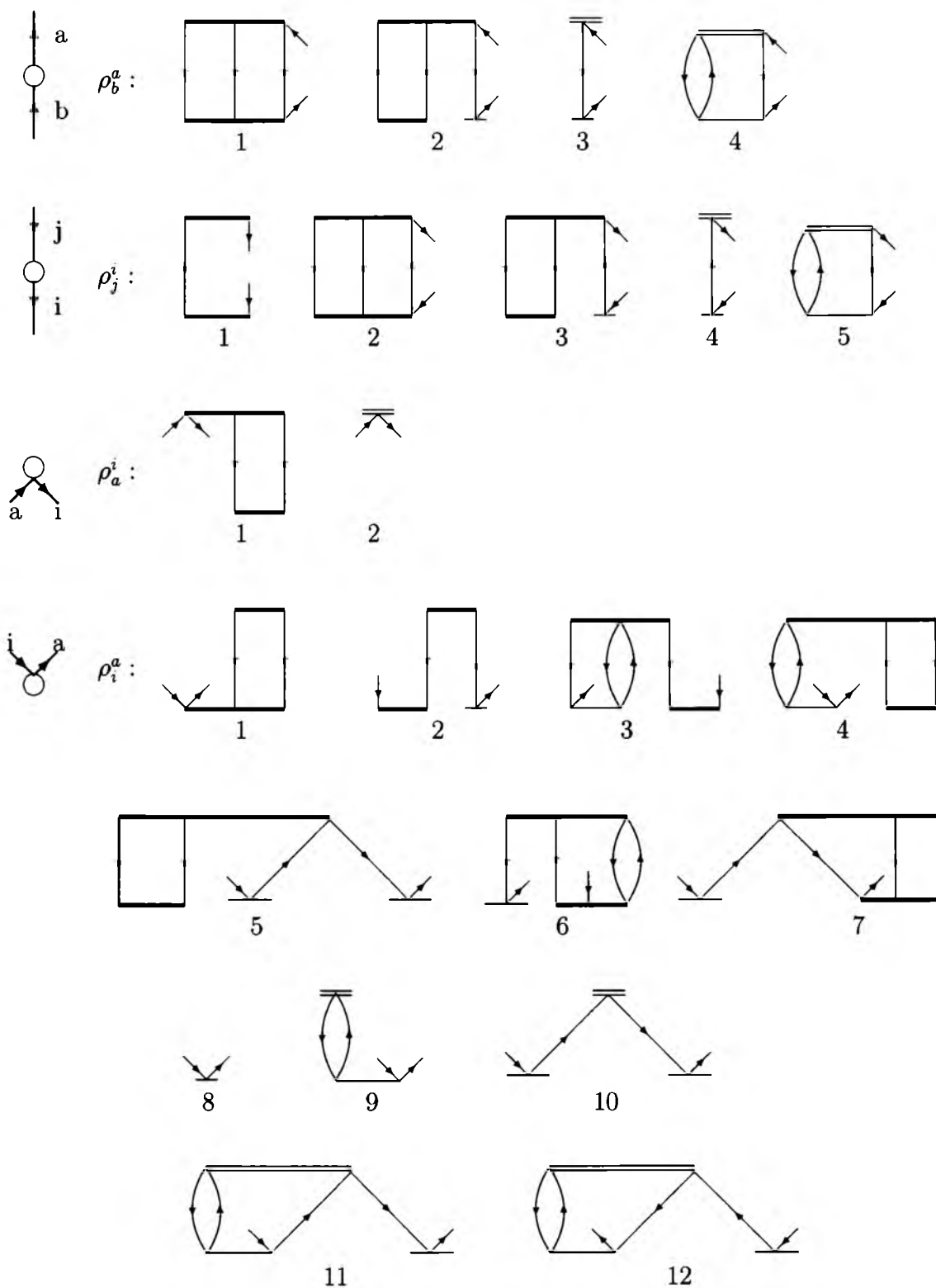
Zwieńczeniem tej dość skomplikowanej procedury obliczania pierwszych pochodnych jest wyznaczenie szczegółowych wyrażeń na elementy macierzy gęstości. Postać ogólna, a więc angażująca operatory a nie amplitudy, wynika z wyrażenia na pierwszą pochodną podanego w rozdziale siódmym, równanie (77). Dla operatora jednoelektronowego to ostatnie wyrażenie można przekształcić tak by otrzymać wzór na elementy macierzy gęstości zapisany jako

$$\begin{aligned}\gamma_{pq} &= \langle 0 | L e^{-T} p^\dagger q e^T R | 0 \rangle \\ &+ \langle 0 | Z e^{-T} p^\dagger q e^T | 0 \rangle\end{aligned}$$

lub wprowadzając zapis poprzez diagramy związane

$$\gamma_{pq} = \langle 0 | L(p^\dagger q e^T)_c R | 0 \rangle + \langle 0 | Z(p^\dagger q e^T)_c | 0 \rangle$$

Powyższe wyrażenie jest podstawą do wyprowadzenia wzorów szczegółowych, czy jak możnaby je inaczej nazwać – roboczych, angażujących konkretne amplitudy. Zostały one wyprowadzone najpierw w postaci diagramatycznej i zaprezentowane na Rys. 17. Zauważmy, że mamy tutaj dwa rodzaje wkładów do macierzy gęstości. Pierwszy stanowią diagramy pochodzące od składnika reprezentującego uogólnione wyrażenie na wartość oczekiwaną, oraz drugi – diagramy, w których jest obecny operator Z .



Rysunek 17. Diagramatyczna postać wkładów na elementy jednocząstkowej macierzy gęstości w metodzie DIP-EOM-CC.

Wersja algebraiczna wyrażeń na elementy macierzy gęstości jest zamieszczona w Tab. 9.

Tabela 9. Wyrażenia algebraiczne na elementy jednocząstkowej macierzy gęstości w metodzie DIP-EOM-CC w formalizmie orbitalowym (dla jednego bloku spinowego).

Wyrażenie ^{a)}	
ρ_b^a	$= l_{b\ mno}^{mno} r_{mno}^a - l_{b\ mon}^{mno} r_{mon}^a + l_{b\ mn}^{mno} r_{mn}^a t_o - l_{b\ no}^{mno} r_{no}^a t_m + z_b^m t_m^a + 2z_{eb}^{mn} t_{mn}^{ea} - z_{eb}^{mn+ae} t_{mn}^{ae}$
ρ_j^i	$= -l_{ij}^{mi} r_{mj} - l_{e\ mnj}^{mni} r_{mnj}^e - l_{j\ mn}^{imn} r_{jmn}^e + l_{e\ mjn}^{mni} r_{mjn}^e + l_{e\ mnj}^{min} r_{mnj}^e - l_{e\ mn}^{mni} r_{mn}^e t_j^e + l_{e\ mn}^{min} r_{mn}^e t_j^e - z_e^i t_j^e - 2z_{ef}^{mi} t_{mj}^{ef} + z_{ef}^{mi} t_{jm}^{ef}$
ρ_a^i	$= l_{a\ mn}^{mni} r_{mn} - l_{a\ mn}^{imn} r_{mn} + z_a^i$
ρ_i^a	$= l_{mn}^{mn} r_{mni}^a - l_{mn}^{mn} r_{imn}^a - l_{mn}^{mn} r_{im}^a t_n^a - l_{e\ im}^{mno} r_{im}^a t_{no}^{ae} + l_{e\ oi}^{mno} r_{oi}^a t_{mn}^{ae} + 2l_{e\ mn}^{mno} r_{mn}^a t_{oi}^{ea} - l_{e\ mn}^{mno} r_{mn}^a t_{io}^{ea} - 2l_{e\ mo}^{mno} r_{mo}^a t_{ni}^{ea} + l_{e\ mo}^{mno} r_{mo}^a t_{ni}^{ae} - l_{e\ mni}^{mno} r_{mni}^a t_o^a - l_{e\ nio}^{mno} r_{nio}^a t_m^a + l_{e\ min}^{mno} r_{min}^a t_o^a + l_{e\ moi}^{mno} r_{moi}^a t_n^a - l_{e\ mn}^{mno} r_{mn}^a t_o^a t_i^e + l_{e\ no}^{mno} r_{no}^a t_m^a t_i^e - l_{e\ mno}^{mno} r_{mno}^a t_i^e + l_{e\ mon}^{mno} r_{mon}^a t_e^a + t_i^a + 2z_e^{m} t_{mi}^{ea} - z_e^{m} t_{im}^{ea} - z_e^{m} t_{i}^e t_m^a - 2z_{ef}^{mn} t_{mi}^{ef} t_n^a + z_{ef}^{mn} t_{im}^{ef} t_n^a - 2z_{ef}^{mn} t_{mn}^{ea} t_i^f + z_{ef}^{mn} t_{mn}^{ae} t_i^f$

a) Sumowanie na prawej stronie równania przebiega po powtarzających się indeksach.

9.2 Momenty dipolowe dla cząsteczki HF na podstawie metody DIP-EOM-CC

W Tabeli 10 porównano wartości momentów dipolowych dla kilku stanów wzbudzonych cząsteczki HF wyznaczonych metodą skończonego zaburzenia (druga i trzecia kolumna) oraz posilując się wartościami uzyskanymi w niniejszej pracy. W przypadku numerycznego różniczkowania odnosimy przyrost energii całkowitej wybranego stanu wzbudzonego do wartości pola, przy czym energię stanu wzbudzonego wyznaczono metodą EE-EOM oraz DIP-EOM. Wartości momentów dipolowych zamieszczonych w kolumnie czwartej i piątej otrzymano dodając analityczną pochodną energii wzbudzenia (bez uwzględniania relaksacji orbitalowej oraz relaksacji amplitud klastrowych) do wartości pochodnej stanu podstawowego. Wartości momentów dipolowych zebrane w kolumnie czwartej (EE-EOM) uzyskano programem ACES2 [112] zgodnie z procedurą opisaną w pracy Stanton [15], natomiast analityczne pochodne energii wzbudzenia poszczególnych stanów dla metody DIP-EOM otrzymano w ramach niniejszej pracy. Są to obliczenia pilotażowe wykonane w małych bazach funkcyjnych pozwalające na wstępną analizę uzyskanych wartości, toteż wyznaczone momenty dipolowe mogą być różne od rzeczywistych. Nie dysponuję wartościami doświadczalnymi dla rozważanych stanów wzbudzonych cząsteczki HF.

Tabela 10. Momenty dipolowe (au) w stanach wzbudzonych cząsteczki HF^{a)} obliczone przy użyciu metody EE-EOM-CCSD oraz DIP-EOM-CCSDT' w bazie POL1.

Sym.	Metoda			
	Skończonego pola		Uogólniona wartość oczekiwana	
	EE-EOM	DIP-EOM	EE-EOM	DIP-EOM
$2^1\Sigma^+$	3.330	2.580	2.654	2.693
$1^1\Pi$	-1.040	-1.175	-1.103	-0.948
$1^3\Sigma^+$	-0.910	-1.020	-0.936	-0.768
$1^3\Pi$	-0.965	-1.085	-1.016	-0.896

^{a)} Użyto następującej geometrii: dla stanu $2^1\Sigma^+$ $R_{eksp}=2.0908$ Å [110]; dla pozostałych stanów wzięto wartości $R(1^1\Pi)=1.0297$ Å, $R(1^3\Sigma^+)=1.0072$ Å, $R(1^3\Pi)=1.0244$ Å, zoptymalizowane metodą EE-EOM-CCSDT dla bazy t-aug-cc-pVTZ [111].

9.3 Metoda podwójnego powinowactwa elektronowego (DEA-EOM-CC)

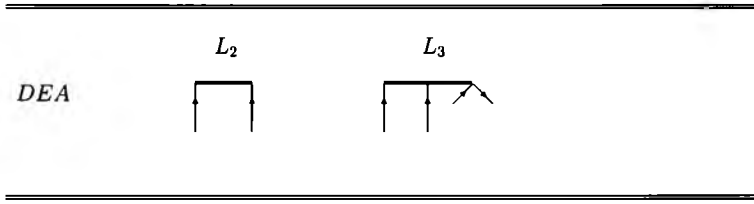
Postać operatora L na lewy wektor w modelu DEA-EOM-CCSD jest następująca:

$$L(k) = L_2(k) \quad (110)$$

$$L(k) = \frac{1}{2} \sum_{a,b} l_{ab} ba \quad (111)$$

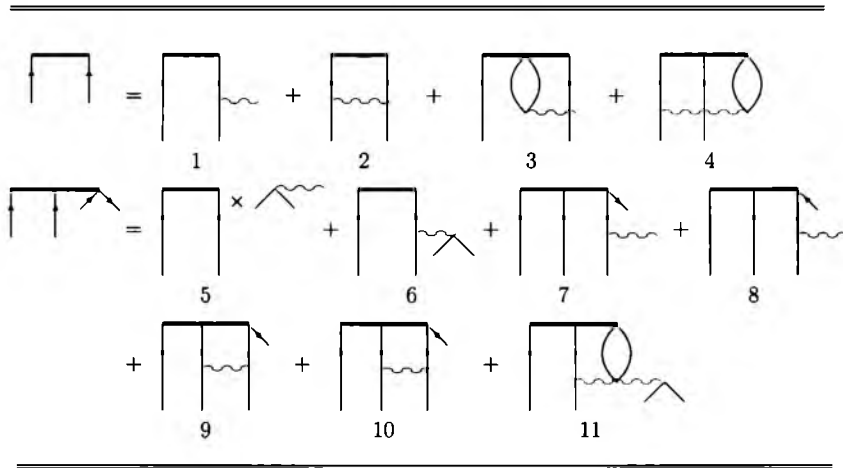
a w modelu DEA-EOM-CCSDT dodatkowo wprowadzamy operator $L_3(k)$ (patrz Rys. 18):

$$L_3(k) = \frac{1}{6} \sum_{a,b,c} l_{abc}^i i^\dagger cba \quad (112)$$



Rysunek 18. Forma diagramatyczna operatorów L_n pojawiających się w metodzie DEA-EOM-CCSDT.

W tym przypadku również dla każdej wartości DEA rozwiązywane jest równanie własne jak w przypadku wariantu DIP (patrz równanie (107)). Równania na lewy wektor dla schematu DEA w formie diagramatycznej zaprezentowano na Rys. 19 a odpowiadające diagramom wyrażenia algebraiczne w Tab. 11.



Rysunek 19. Diagramatyczna postać równań na lewy wektor w metodzie DEA-EOM-CCSDT w formie standardowej.

Tabela 11. Wyrażenia algebraiczne równań na lewy wektor w metodzie DEA-EOM-CC w formalizmie orbitalowym.

Wyrażenie ^{a)}	
DEA-EOM-CCSD	
$(L\bar{H}_N)_{ab}$	$= P(a/b) \left[l_{ae} I_b^e + \frac{1}{2} l_{ef} I_{ab}^{ef} \right]$
DEA-EOM-CCSDT	
$(L\bar{H}_N)_{ab}$	$= P(a/b) \left[l_{ae} I_b^e + \frac{1}{2} l_{ef} I_{ab}^{ef} + 2 l_{aef}^m I_{bm}^{ef} - l_{aef}^m I_{mb}^{ef} - l_{efb}^m I_{am}^{ef} \right] + F_{ab}$
$(L\bar{H}_N)_{abk}^i$	$= P(a/b) \left[\frac{1}{2} l_{ab} I_c^i + l_{ae} I_{bc}^{ei} + \frac{1}{2} l_{abc}^i I_c^e + l_{ebc}^i I_a^e - \frac{1}{2} l_{abc}^m I_m^i - l_{aec}^m I_{bm}^{ei} - \frac{1}{2} l_{abe}^m I_{mc}^{ie} \right. \\ \left. + l_{abe}^m I_{ec}^{mi} - l_{aeb}^m I_{mc}^{ei} + \frac{1}{2} l_{efc}^i I_{ab}^{ef} + l_{aef} I_{bc}^{ref} \right] + F_{abc}^i$
$F_{ab}^{b)}$	$= P(a/b) \left[l_{efg}^m I_{abm}^{efg} - l_{efg}^m I_{amb}^{efg} \right]$
$F_{ab}^{c)}$	$= P(a/b) \left[\frac{1}{2} v_{ab}^{mn} \chi_{mn} - I_{ab}^{em} \chi_{em} \right]$
$F_{abc}^{i b)}$	$= P(a/b) \left[2 l_{aef}^m I_{bmc}^{efi} - l_{aef}^m I_{cmb}^{ief} - l_{efb}^m I_{cam}^{ief} \right]$
$F_{abc}^{i c)}$	$= -P(a/b) v_{ac}^{mi} \chi_{mb}$

^{a)} Sumowanie na prawej stronie równania przebiega po powtarzających się indeksach; $P(a/b)$ oznacza, że należy także uwzględnić składnik, w którym a zostało zamienione z b ; ponadto składowe hamiltonianu transformowanego $\bar{H}_N(I_{tu}^{rs\dots})$ są zdefiniowane w literaturze [104, 105], a wyrażenia pośrednie $\chi_{tu}^{rs\dots}$ w Tabeli 12.

^{b)} Wersja standardowa.

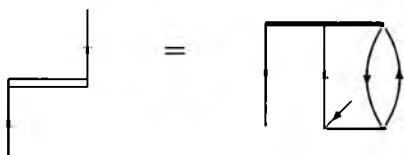
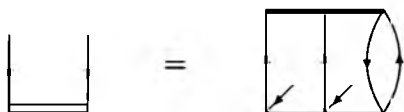
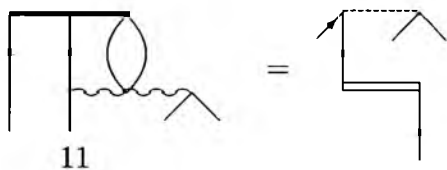
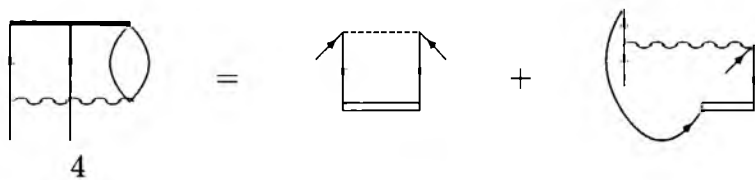
^{c)} Wersja sfaktoryzowana.

Tabela 12. Wyrażenia pośrednie do sfaktoryzowanych postaci równań na lewy wektor w metodzie DEA-EOM-CCSDT.

Wyrażenie ^{a)}	
χ_{ij}	$= 2l_{efg}^{m_t efg} t_{ijm} - l_{efg}^{m_t efg} t_{imj}$
χ_{ai}	$= 2l_{aef}^{m_t ef} t_{im} - l_{aef}^{m_t ef} t_{mi} - l_{efa}^{m_t ef} t_{im}$

^{a)} Sumowanie na prawej stronie wyrażenia przebiega po powtarzających się indeksach.

Faktoryzacja wybranych wkładów dla metody DEA (patrz Rys. 20) jest zdecydowanie ważniejsza niż w przypadku metody DIP. W obecnym przypadku we wszystkich diagramach dominują linie cząstkowe co odpowiada w Tab. 11 sumowaniu po poziomach wirtualnych, których liczba, zwłaszcza dla bardziej obszernych baz atomowych, jest wielokrotnie większa niż liczba orbitali zajętych. Zatem w tym przypadku obniżenie rzędu procedury obliczeniowej ma zdecydowanie większe znaczenie niż w przypadku metod typu DIP.



Rysunek 20. Diagramatyczna postać sfaktoryzowanych wkładów oraz diagramów pośrednich do równań na lewy wektor w metodzie DEA-EOM-CCSDT.

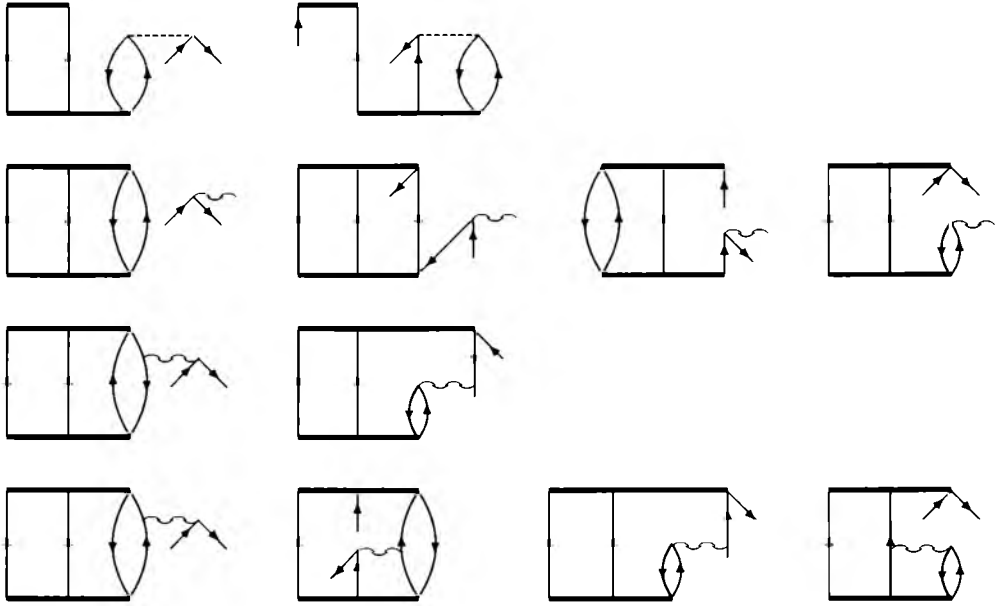
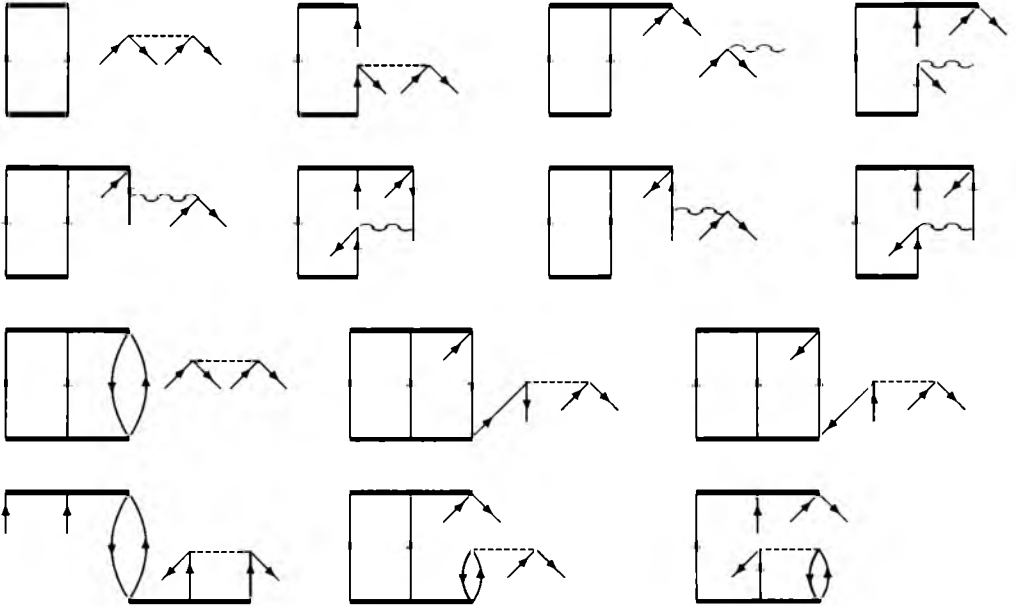
W następnej tabeli (Tab. 13) umieszczono porównanie amplitud lewego i prawego wektora własnego macierzy $\bar{H}$ dla wariantu hybrydowego (DEA-EOM-CCSDT') dla cząsteczki NaLi w bazie STO-3G dla stanu podstawowego ($X^1\Sigma^+$) oraz dla czterech stanów wzbudzonych ($2^1\Sigma^+$, $1^1\Pi$, $1^3\Sigma^+$, $1^3\Pi$).

Tabela 13. Porównanie amplitud lewego i prawego wektora własnego macierzy $\bar{H}$ w metodzie DEA-EOM-CCSDT' dla cząsteczki NaLi w bazie STO-3G.

$X^1\Sigma^+$			$2^1\Sigma^+$			$1^1\Pi$		
Nr	Lewy	Prawy	Nr	Lewy	Prawy	Nr	Lewy	Prawy
1.	-0.86384	-0.86382	1.	0.43787	0.43789	1.	-0.95246	-0.95244
2.	0.09205	0.09214	2.	0.10639	0.10646	2.	0.01304	0.01277
3.	0.01042	0.01039	3.	-0.04004	-0.03998	3.	0.25118	0.25114
4.	0.00539	0.00542	4.	-0.01597	-0.01607	4.	-0.01075	-0.01071
5.	0.16749	0.16748	5.	0.00301	0.00307	5.	-0.16200	-0.16204
6.	0.00233	0.00234	6.	-0.00775	-0.00780	6.	0.01238	0.01239
7.	0.16749	0.16748	7.	0.00301	0.00307	7.	-0.03446	-0.03508
8.	0.00233	0.00234	8.	-0.00775	-0.00780	8.	0.00692	0.00694
9.	-0.42417	-0.42416	9.	-0.88313	-0.88314	9.	-0.00121	-0.00127
10.	-0.07985	-0.07989	10.	0.08907	0.08906	10.	0.00160	0.00367

$1^3\Sigma^+$			$1^3\Pi$		
Nr	Lewy	Prawy	Nr	Lewy	Prawy
1.	-0.99408	-0.99405	1.	-0.99485	-0.99484
2.	0.04171	0.04178	2.	-0.01082	-0.01106
3.	-0.00101	-0.00071	3.	-0.07632	-0.07626
4.	0.08950	0.08959	4.	-0.00957	-0.00959
5.	0.02520	0.02572	5.	-0.05605	-0.05611
6.	0.00235	0.00235	6.	0.00646	0.00645
7.	-0.00813	-0.00813	7.	-0.00504	-0.00553
8.	-0.00813	-0.00813	8.	0.00414	0.00415
9.	0.00001	0.00001	9.	0.00023	0.00026
10.	-0.00029	-0.00007	10.	0.00004	0.00000

Na Rys. 21 i 22 umieszczono diagramatyczną postać wkładów na amplitudy Ξ oraz diagramy na elementy macierzy gęstości w schemacie DEA. Wkłady te również zapisano w formie algebraicznej i zebrano w kolejnych dwóch tabelach (Tab. 14 i 15).

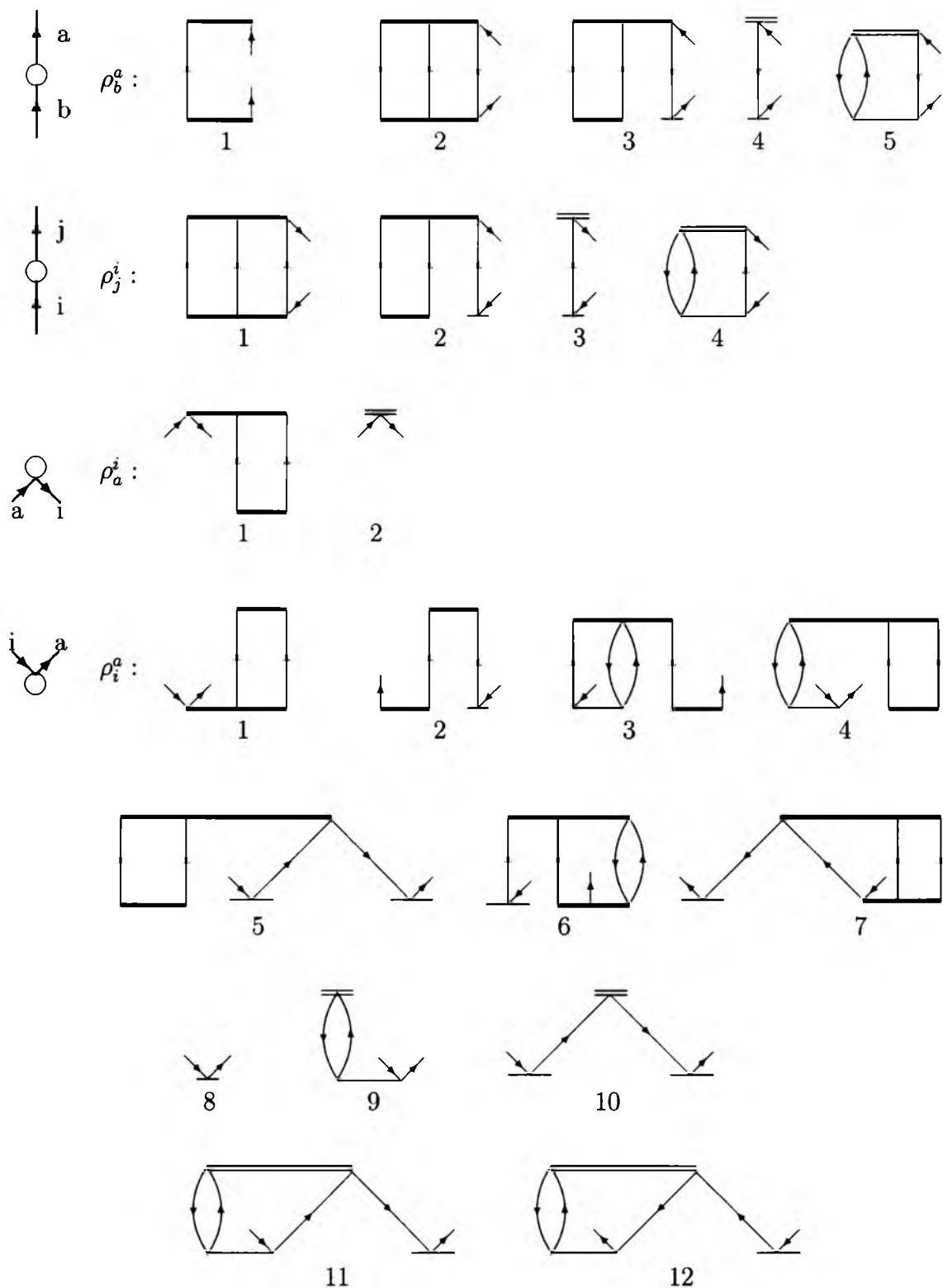
$\xi_a^i :$  $\xi_{ab}^{ij} :$ 

Rysunek 21. Diagramatyczna postać równań na amplitudy Ξ (tj. ξ_a^i oraz ξ_{ab}^{ij}) w metodzie DEA-EOM-CC w formie diagramów antysymetryzowanych.

Tabela 14. Wyrażenia algebraiczne (forma antysymetryzowana) na amplitudy Ξ
(tj. ξ_a^i oraz ξ_{ab}^{ij}) w metodzie DEA-EOM-CC.

Wyrażenie ^{a)}
$\begin{aligned}\xi_a^i &= \frac{1}{2}l_{ef}r_{mga}^{efg}v_{ga}^{mi} + \frac{1}{2}l_{ae}r_{mfg}^{efg}v_{fg}^{im} + \frac{1}{2}l_{efg}^mr_{ma}^{efg}I_a^i - \frac{1}{2}l_{efg}^ir_{ma}^{efg}I_a^m + \frac{1}{2}l_{efa}^ir_{mg}^{efg}I_g^m \\ &- \frac{1}{2}l_{efg}^nr_{ma}^{efg}I_a^i - \frac{1}{2}l_{efa}^nr_{mg}^{efg}I_{gn}^{mi} + \frac{1}{2}l_{efh}^mr_{mga}^{efg}I_{ga}^{hi} + \frac{1}{2}l_{eah}^mr_{mfg}^{efg}I_{fg}^{ih} + \frac{1}{2}l_{efh}^ir_{mga}^{efg}I_{ga}^{mh} \\ &+ \frac{1}{2}l_{eha}^ir_{mfg}^{efg}I_{fg}^{hm}\end{aligned}$
$\begin{aligned}\xi_{ab}^{ij} &= \frac{1}{2}l_{ef}r_{ab}^{ef}v_{ab}^{ij} + P(a/b)l_{ea}r_{ab}^{ef}v_{ab}^{ij} + \frac{1}{2}P(a/b)P(i/j)l_{efa}^ir_{b}^{ef}I_b^j + P(i/j)l_{eab}^jr_{f}^{ef}I_f^i \\ &- \frac{1}{2}P(a/b)l_{efa}^mr_{mb}^{ef}I_{mb}^{ij} - l_{eab}^mr_{fm}^{ef}I_{fm}^{ij} + \frac{1}{2}P(i/j)l_{efg}^ir_{ab}^{ef}I_{ab}^{gj} + P(a/b)P(i/j)l_{eag}^jr_{fb}^{ef}I_{fb}^{ig} \\ &+ \frac{1}{2}l_{efg}^mr_{ab}^{ef}v_{ab}^{ij} - \frac{1}{2}P(a/b)l_{efa}^mr_{gb}^{ef}v_{gb}^{ij} - \frac{1}{2}P(i/j)l_{efg}^ir_{ab}^{ef}v_{ab}^{mj} + \frac{1}{2}l_{abg}^mr_{ef}^{ef}v_{ef}^{ij} \\ &+ \frac{1}{2}P(a/b)P(i/j)l_{efa}^ir_{gb}^{ef}v_{gb}^{mj} + \frac{1}{2}P(i/j)l_{eab}^jr_{fg}^{ef}v_{fg}^{im}\end{aligned}$

^{a)} Sumowanie na prawej stronie równania przebiega po powtarzających się indeksach. $P(i/j)$ oznacza, że należy także uwzględnić składnik, w którym i zostało zamienione z j i podobnie w przypadku $P(a/b)$.



Rysunek 22. Diagramatyczna postać wkładów na elementy jednocząstkowej macierzy gęstości w metodzie DEA-EOM-CC.

Tabela 15. Wyrażenia algebraiczne na elementy jednocząstkowej macierzy gęstości w metodzie DEA-EOM-CC w formalizmie orbitalowym (dla jednego bloku spinowego).

Wyrażenie ^{a)}
$\begin{aligned}\rho_b^a &= l_{eb}r^{ea} + l_{efb}^m r^{efa}_m + l_{bef}^m r^{aef}_m - l_{efb}^m r^{eaf}_m - l_{ebf}^m r^{efa}_m + l_{efb}^m r^{ef}t_m^a \\ &\quad - l_{ebf}^m r^{ef}t_m^a + z_b^m t_m^a + 2z_{eb}^{mn} t_{mn}^{ea} - z_{eb}^{mn} t_{mn}^{ae}\end{aligned}$
$\rho_j^i = -l_{efg}^i r^{efg}_j + l_{egf}^i r^{efg}_j - l_{efg}^i r^{ef}t_j^g + l_{efg}^i r^{fg}t_j^e - z_e^i t_j^e - 2z_{ef}^{mi} t_{mj}^{ef} + z_{ef}^{mi} t_{jm}^{ef}$
$\rho_a^i = l_{efa}^i r^{ef} - l_{aef}^i r^{ef} + z_a^i$
$\begin{aligned}\rho_i^a &= l_{ef}r_i^{efa} - l_{ef}r_i^{aef} - l_{ef}r_{t_i}^{aef} - l_{efg}^m r_{im}^{aef} + l_{efg}^m r_{t_i}^{ga} + 2l_{efg}^m r_{t_{mi}}^{ef} \\ &\quad - l_{efg}^m r_{t_{mi}}^{ef} - l_{efg}^m r_{t_i}^{efa} - l_{efg}^m r_{t_i}^{fag} + l_{efg}^m r_{t_i}^{eaf} - 2l_{efg}^m r_{t_{mi}}^{eg} + l_{efg}^m r_{t_{im}}^{eg} \\ &\quad - l_{efg}^m r_{t_i}^{ef}t_m^a + l_{efg}^m r_{t_i}^{ega} + l_{efg}^m r_{t_i}^{fg}t_m^e - l_{efg}^m r_{t_i}^{ef}t_m^a + l_{efg}^m r_{t_i}^{fg}t_m^a + t_i^a \\ &\quad + 2z_e^{m} t_{mi}^{ea} - z_e^{m} t_{im}^{ea} - z_e^{m} t_{t_i}^{ea} - 2z_{ef}^{mn} t_{mi}^{ef}t_n^a + z_{ef}^{mn} t_{im}^{ef}t_n^a - 2z_{ef}^{mn} t_{mn}^{ea}t_i^f + z_{ef}^{mn} t_{mn}^{ae}t_i^f\end{aligned}$

^{a)} Sumowanie na prawej stronie równania przebiega po powtarzających się indeksach.

9.4 Momenty dipolowe dla cząsteczki NaLi na podstawie metody DEA-EOM-CC

W Tabeli 16 przedstawiono wartości momentów dipolowych dla czterech stanów wzbudzonych cząsteczki NaLi. W kolumnie piątej zamieszczono wartości otrzymane poprzez analityczne wyznaczenie pochodnej energii wzbudzenia metodą DEA-EOM-CCSDT'. Jak wspomniano wcześniej nie uwzględniono relaksacji orbitalowej ani relaksacji amplitud klasterowych. W celach porównawczych zamieszczono również wyniki uzyskane metodą DEA-EOM-CCSDT' techniką skończonego zaburzenia. Wyniki uzyskane metodą opracowaną w ramach niniejszej pracy zestawiono z wartościami otrzymanymi metodą EE-EOM-CCSD dla tych samych stanów wzbudzonych. Jak widać wartości momentu dipolowego dla stanów wzbudzonych uzyskane metodą EE-EOM oraz DEA-EOM są dość zbliżone, różniąc się w większości przypadków na trzecim miejscu. Obliczenia nowo opracowaną metodą mają na razie charakter testowy, zostały uzyskane dla małej bazy funkcyjnej, zatem na tym etapie nie możemy ich traktować jako źródła informacji o własnościach stanów wzbudzonych. Optymalizacja programu połączona z eliminacją obszernych tablic pozwoli na rutynowe zastosowania nowo opracowanej metody. Wyznaczanie momentów dipolowych na drodze teoretycznej jest dla większości przypadków jedynym źródłem tych wartości dla stanów wzbudzonych toteż nie ma możliwości odniesienia uzyskanych liczb do danych doświadczalnych.

Tabela 16. Momenty dipolowe (au) cząsteczki NaLi^{a)} obliczone metodą EE-EOM-CCSD oraz DEA-EOM-CCSDT' w bazie 6-31G.

Sym.	Metoda			
	Skończonego pola		Uogólniona wartość oczekiwana	
	EE-EOM	DEA-EOM	EE-EOM	DEA-EOM
2 ¹ Σ ⁺	-0.205	-0.210	-0.171	-0.173
1 ¹ Π	-0.795	-0.810	-0.708	-0.721
1 ³ Σ ⁺	0.130	0.135	0.212	0.210
1 ³ Π	0.480	0.480	0.516	0.515

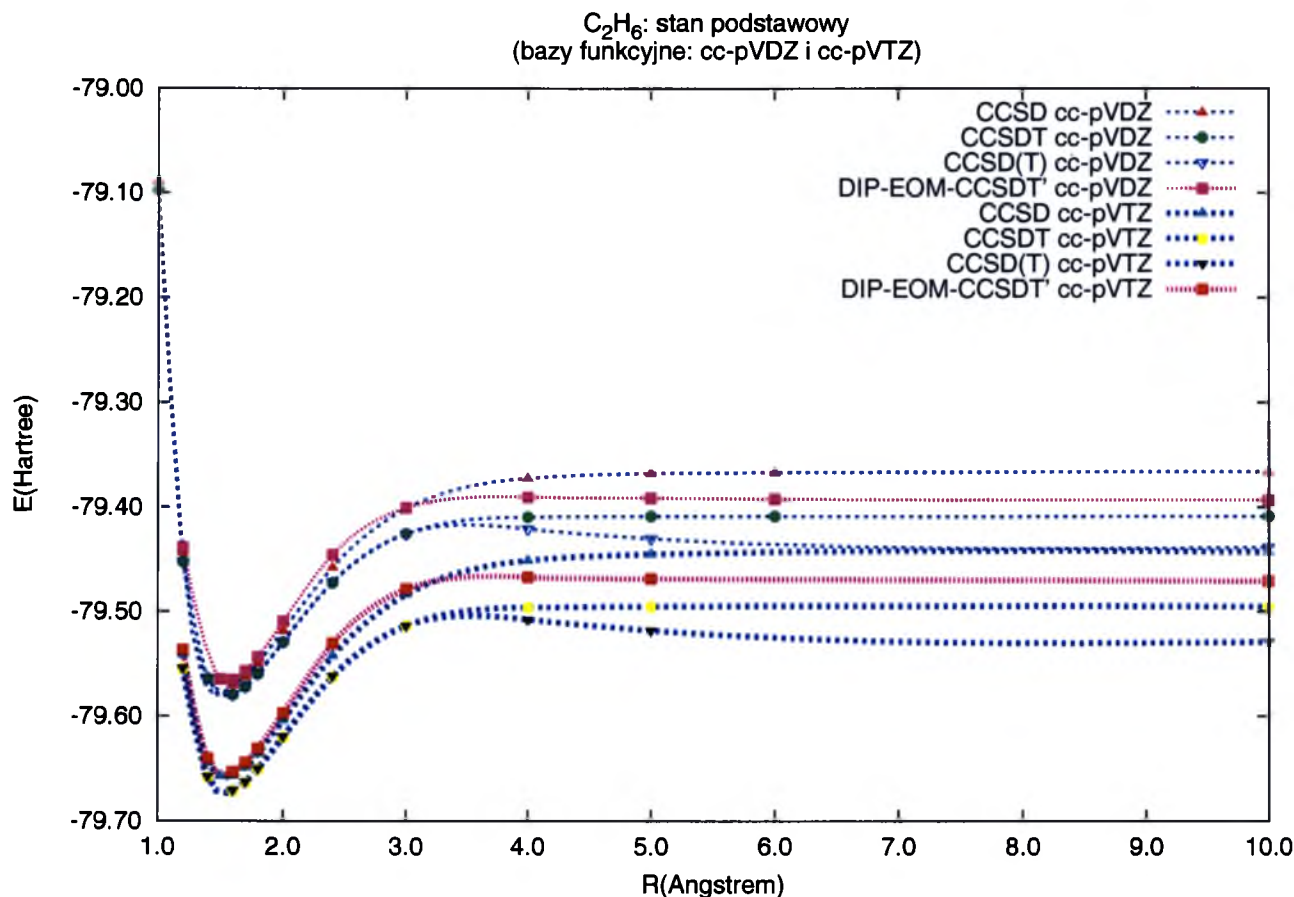
a) Użyto następującej geometrii: $R_{eksp}=2.889 \text{ Å}$ [110].

9.5 Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki etanu na podstawie metody DIP-EOM-CC

Przydatność metody DIP-EOM-CC do wyznaczania krzywych energii potencjalnej oraz opisu dysocjacji wiązania pojedynczego przedstawimy na przykładzie cząsteczki etanu. W rozdziale czwartym przywołany był przykład zastosowania metody DIP-EOM-CC do wyznaczania krzywych energii potencjalnej dla cząsteczki F_2 . W poświęconej temu pracy [75] przedstawiono krzywe opisujące dysocjację wiązania F–F. Krzywe te, otrzymane, zgodnie z tym co napisano w rozdziale czwartym, na podstawie funkcji referencyjnej typu RHF dla jonu F_2^{-2} poprawnie oddają kształt zależności $E(R_{FF})$ w całym zakresie odległości międzyatomowych. Szczególnie istotny jest fakt bezproblemowego wyznaczania energii cząsteczki dla punktów odległych od położenia równowagi, w których dla większości standardowych metod pojawiają się problemy ze zbieżnością zarówno na poziomie metody SCF jak i przy iteracyjnym rozwiązywaniu równań metody CC. W literaturze opisano także inne przykłady zastosowań metody DIP-EOM-CC, np. do opisu dysocjacji molekuly HF [106] przyjmując jako referencję funkcję RHF dla jonu HF^{-2} albo też do prawidłowego odtworzenia zależności energii potencjalnej od wartości kąta skręcenia w cząsteczce etenu C_2H_4 (kąta dwuściennego pomiędzy płaszczyznami, w których leżą grupy CH_2) [67, 75] i w cząsteczce N_2H_2 (kąta dwuściennego pomiędzy płaszczyznami NNH) [68]. Oddzielnym zagadnieniem jest problem izomeryzacji cząsteczki cyklobutadienu, także poprawnie opisywany w ramach metody DIP-EOM-CC [67, 69].

Obecne zastosowanie metody DIP-EOM-CC (w połączeniu z pakietem ACES2 [112]) polega na wykonaniu obliczeń dla jonu $C_2H_6^{-2}$ dysocjującego na jony CH_3^- izoelektronowe z zamkniętopowłokową cząsteczką metanu CH_4 . Na Rys. 23 zaprezentowano krzywe wyznaczone dla dwóch baz funkcyjnych cc-pVDZ oraz cc-pVTZ [113–115] (w okolicach stanu równowagi widzimy dwa pęki krzywych, ten, któremu odpowiada niższa energia odnosi się do bazy cc-pVTZ). Spośród czterech przetestowanych metod tylko metoda nieiteracyjna CCSD(T) [116] prowadzi do ewidentnie błędnych wyników generując krzywą z garbem, natomiast wszystkie pozostałe metody aż do granicy 10 Å dają jakościowo poprawne krzywe. Zauważmy, że zastosowano wariant hybrydowy, DIP-EOM-CCSDT', który na poziomie EOM uwzględnia operatory R_2 i R_3 , podczas gdy do stanu podstawowego zastosowano metodę CCSD. Wyniki tej metody dla obu baz plasują się pomiędzy jednorefe-

rencyjnymi metodami CCSD i CCSDT, przy czym faktycznie koszt obliczeń jest porównywalny z metodą CCSD. Zatem główną zaletą metody DIP w zastosowaniu do stanu podstawowego cząsteczki etanu jest większa dokładność niż dla metody CCSD przy porównywalnym koszcie obliczeniowym.

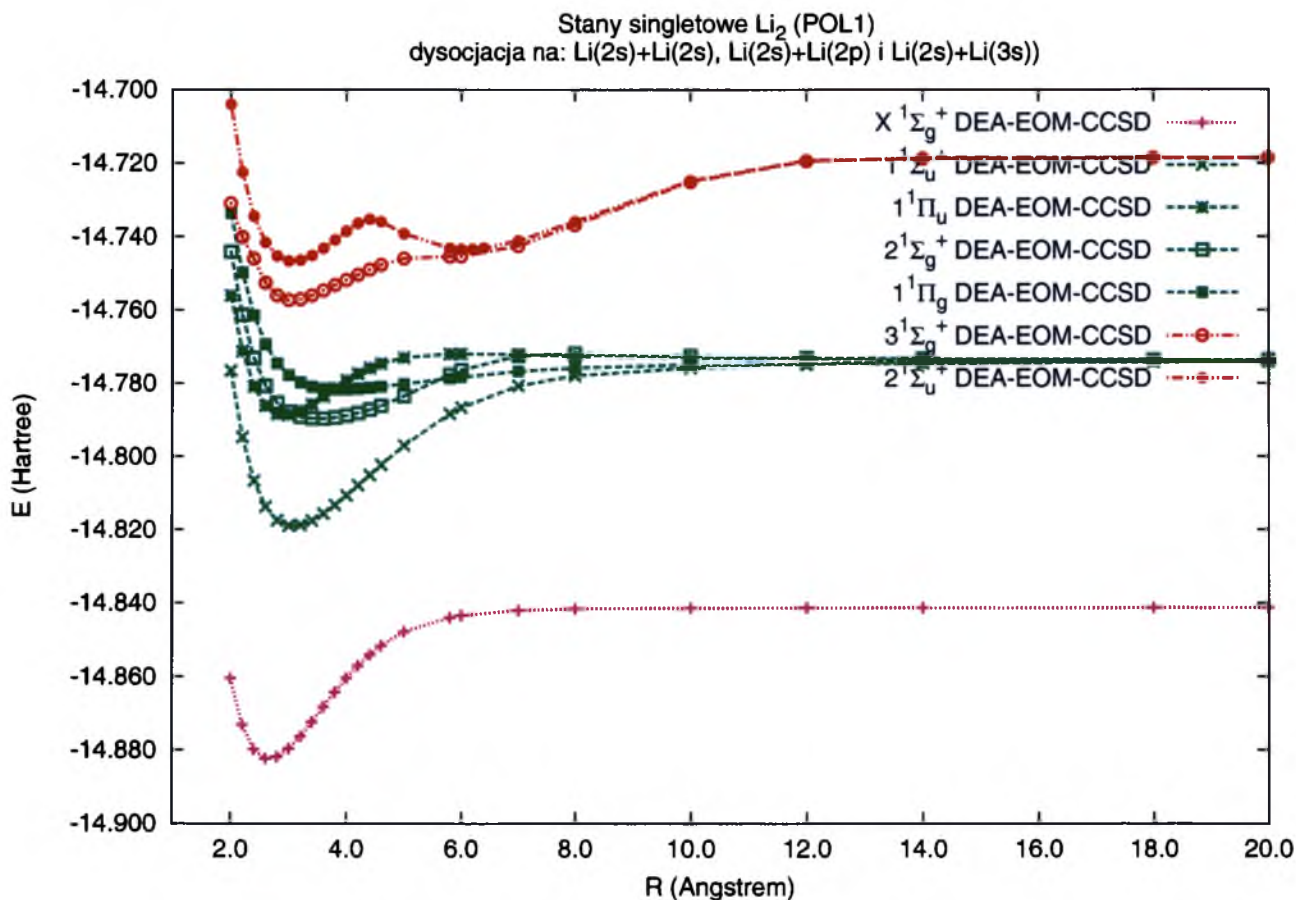


Rysunek 23. Krzywe energii potencjalnej w funkcji długości wiązania C-C dla cząsteczki etanu dla stanu podstawowego otrzymane standardowymi metodami CC oraz wariantem DIP-EOM-CC w bazach cc-pVDZ i cc-pVTZ z zamrożonymi orbitalami rdzenia.

9.6 Krzywe energii potencjalnej dla dimerów litu i sodu na podstawie metody DEA-EOM-CC

Dimery metali alkalicznych należą do grupy molekuł, w których metoda DEA-EOM-CC sprawdza się szczególnie dobrze. Jak wspomniano w rozdziale piątym, stan referencyjny jest opisany przez funkcję RHF dla jonu Me_2^{+2} , który dysocjuje na dwa fragmenty zamkniętopowłokowe Me^+ . Stosując metodę DEA-EOM-CC wyznaczamy energię stanów powstałych po przyłączeniu dwóch elektronów do układu wyjściowego, tj. do jonu Me_2^{+2} , co w efekcie pozwala opisać dimer Me_2 . W niniejszej pracy rozważamy dwa przykłady dimerów: litu Li_2 oraz sodu Na_2 .

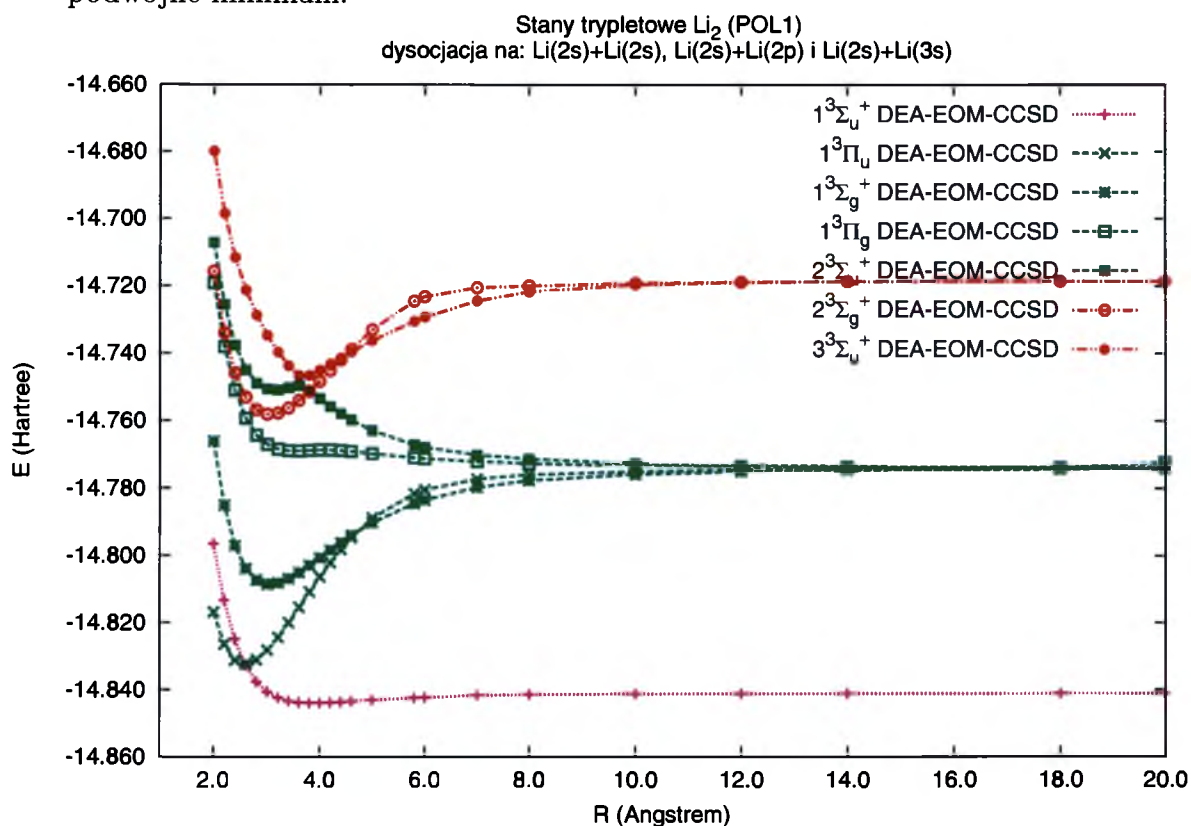
Na Rys. 24 przedstawiono krzywe dla siedmiu singletowych stanów elektronowych cząsteczki Li_2 , w tym dla stanu podstawowego, czterech stanów dysocjujących na jony $\text{Li}(2s)$ i $\text{Li}(2p)$, oraz dwóch stanów o asymptocie $\text{Li}(2s)+\text{Li}(3s)$.



Rysunek 24. Krzywe energii potencjalnej dla stanów singletowych dimeru litu otrzymane metodą DEA-EOM-CCSD w bazie POL1 [121] dla trzech grup dysocjujących na: $\text{Li}(2s)+\text{Li}(2s)$, $\text{Li}(2s)+\text{Li}(2p)$ oraz $\text{Li}(2s)+\text{Li}(3s)$.

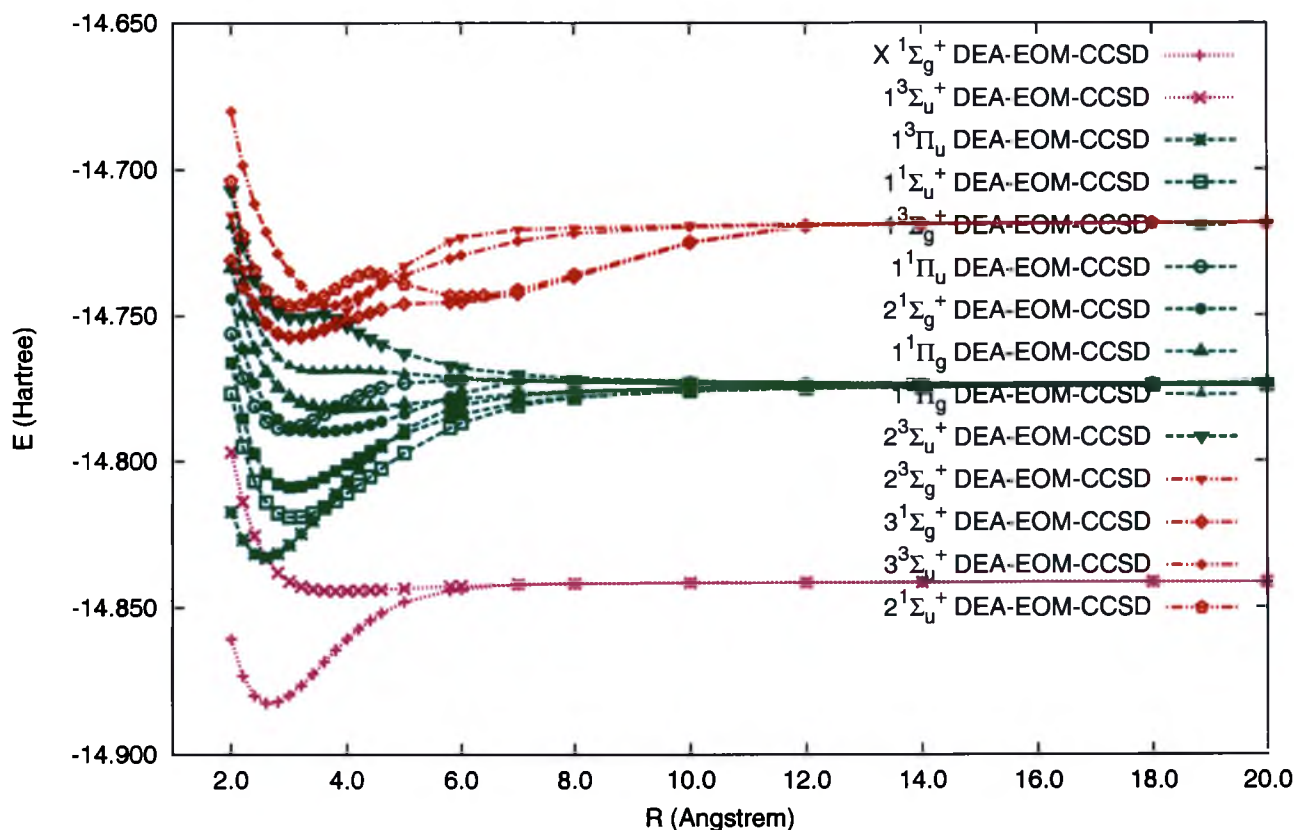
Jak widać wszystkie zamieszczone krzywe wykazują minimum, relatywnie głębokie jak np. w stanie podstawowym i w stanie wzbudzonym $1^1\Sigma_u^+$ albo płytkie z niewielką energią wiązania. Zatem wszystkie rozważane stany singletowe są stanami wiążącymi. Odnotujmy jeszcze fakt podwójnego minimum dla krzywej reprezentującej stan $2^1\Sigma_u^+$, co jest w pełni zgodne z danymi literaturowymi [117,118].

Nieco inna sytuacja występuje w stanach trypletowych Li_2 , dla których krzywe energii potencjalnej zamieszczono na Rys. 25. Stan $1^3\Sigma_u^+$, dysocjujący na atomy litu w stanie podstawowym, a więc mający wspólną asymptotę ze stanem podstawowym cząsteczki Li_2 , wykazuje śladowy charakter wiążący z bardzo płytkim minimum. Stan $1^3\Pi_g$ jest stanem repulsywnym, podczas gdy stan $1^3\Pi_u$ posiada dość głębokie minimum. Krzywa $2^3\Sigma_u^+$ ma postać krzywej schodkowej i jako taka jest też opisana w literaturze [117,118]. Dwa najwyższe stany trypletowe tworzące grupę $\text{Li}(2s)+\text{Li}(3s)$, posiadają wyraźne minima i krzywe o klasycznym kształcie, podczas gdy jedna z krzywych singletowych, zbiegająca do tej samej asymptoty, posiada podwójne minimum.



Rysunek 25. Krzywe energii potencjalnej dla stanów trypletowych dimeru litu otrzymane metodą DEA-EOM-CCSD w bazie POL1 [121] dla trzech grup dysocjujących na: $\text{Li}(2s)+\text{Li}(2s)$, $\text{Li}(2s)+\text{Li}(2p)$ oraz $\text{Li}(2s)+\text{Li}(3s)$.

Stany singletowe i trypletowe Li_2 (POL1)
dysocjacja na: $\text{Li}(2s)+\text{Li}(2s)$, $\text{Li}(2s)+\text{Li}(2p)$ i $\text{Li}(2s)+\text{Li}(3s)$

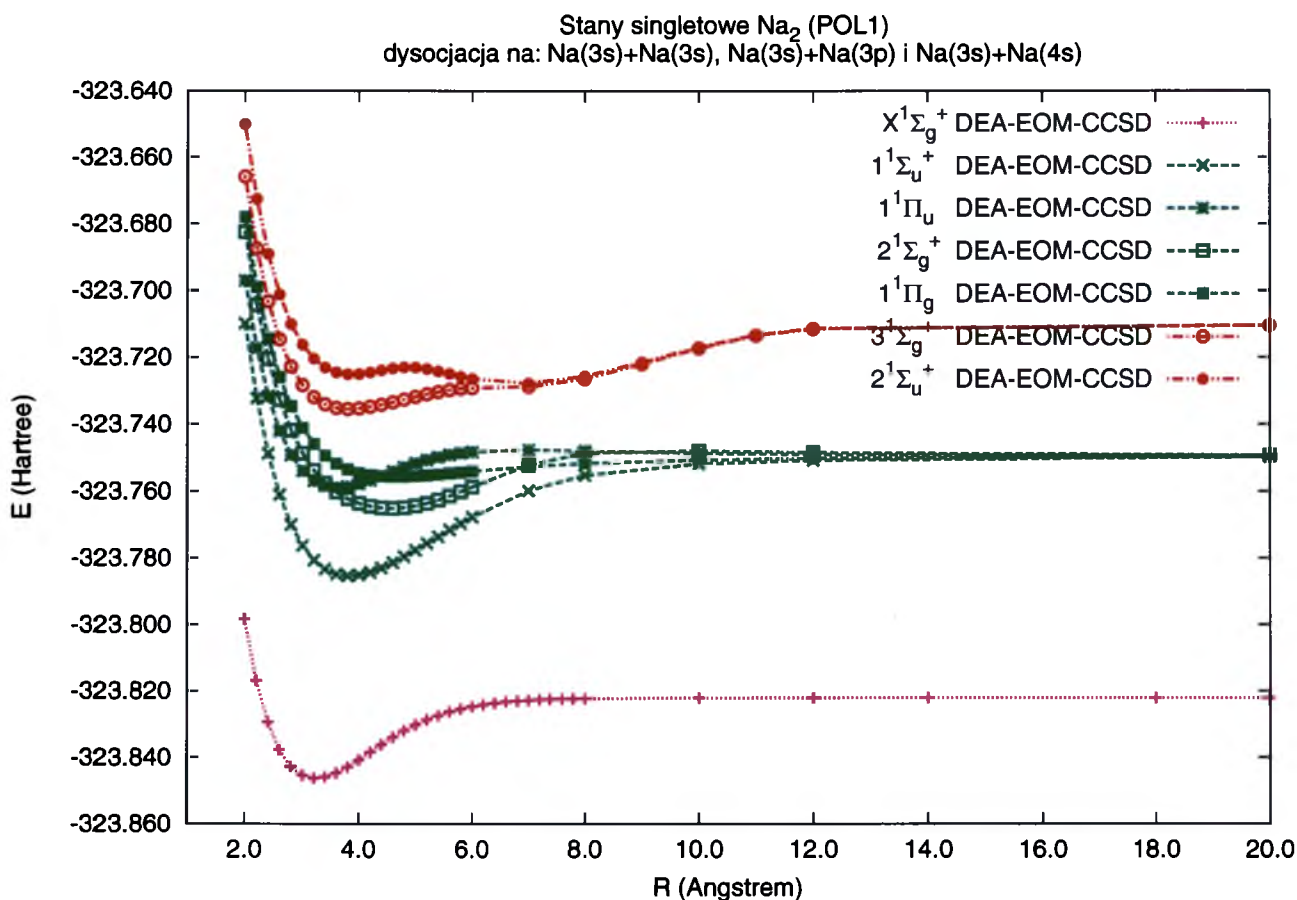


Rysunek 26. Krzywe energii potencjalnej dla stanów singletowych i trypletowych dimeru litu otrzymane metodą DEA-EOM-CCSD w bazie POL1 [121] dla trzech grup dysocjujących na: $\text{Li}(2s)+\text{Li}(2s)$, $\text{Li}(2s)+\text{Li}(2p)$ oraz $\text{Li}(2s)+\text{Li}(3s)$.

Łączne zestawienie krzywych energii potencjalnej dla wszystkich rozważanych stanów cząsteczki Li_2 zawiera Rys. 26. Rozpatrywana odległość międzyjądrowa do 20 Å pozwala zaobserwować idealną zbieżność wartości energii do wspólnej asymptoty. Zauważmy, że jeżeli chodzi o całkowitą liczbę stanów dysocjujących na rozważane trzy kombinacje stanów atomowych, tzn. $\text{Li}(2s)+\text{Li}(2s)$, $\text{Li}(2s)+\text{Li}(2p)$ i $\text{Li}(2s)+\text{Li}(3s)$ to otrzymamy je sumując stany singletowe przedstawione na Rys. 24 i stany trypletowe z Rys. 25. Mamy zatem dwa stany (singletowy $1^1\Sigma_g^+$ i trypletowy $3^3\Sigma_u^+$) dysocjujące na atomy w stanie podstawowym, dwanaście stanów dysocjujących na układ $\text{Li}(2s)+\text{Li}(2p)$, w tym sześć stanów singletowych i sześć trypletowych, oraz 4 stany (2 singlety i 2 tryplety) o asymptocie $\text{Li}(2s)+\text{Li}(3s)$. W grupie stanów o asymptocie $\text{Li}(2s)+\text{Li}(2p)$ mamy dwa stany zdegenerowane $3^3\Pi_u$ i $3^3\Pi_g$ (i odpowiadające im stany singletowe) w związku z czym są one reprezentowane przez cztery krzywe w każdej grupie spinowej.

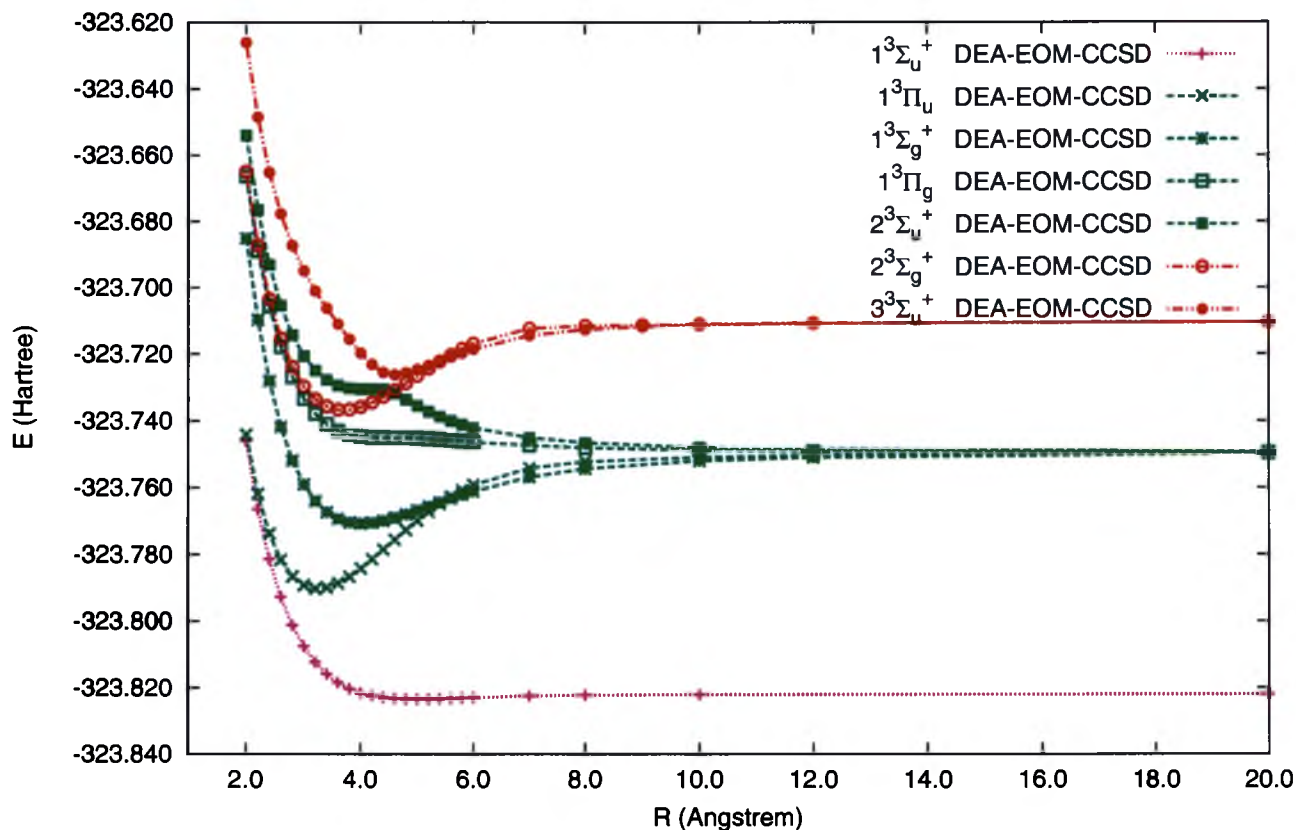
Należy zauważyć, że nie próbujemy w niniejszej pracy analizować mechanizmu generowania takich czy innych kształtów rozważanych krzywych. Jest prawdopodobne, że niektóre z nich powstają w wyniku "avoided crossing", ale pozostawiamy to bez komentarza, jako że celem niniejszej pracy jest zilustrowanie działania metody DEA-EOM-CC, a nie analiza natury krzywych energii potencjalnej.

Na rysunkach 27-29 zamieszczono krzywe energii potencjalnej dla dimeru sodu Na_2 . Zauważmy, że ogólna charakterystyka krzywych jest bardzo podobna jak w przypadku molekuly Li_2 . Na Rys. 27 widzimy trzy pęki krzywych reprezentujących stany singletowe dysocjujące na atomy w stanach: $\text{Na}(3s)+\text{Na}(3s)$, $\text{Na}(3s)+\text{Na}(3p)$ i $\text{Na}(3s)+\text{Na}(4s)$. Oczywiście mamy dokładnie tę samą liczbę stanów jak w przypadku Li_2 , tzn. jeden, sześć i dwa, odpowiednio dla powyższych stanów atomowych i taką samą liczbę stanów trypletowych, Rys. 28. Obserwujemy również obecność krzywej z podwójnym minimum co pozostaje w zgodzie z danymi literaturowymi [119,120].



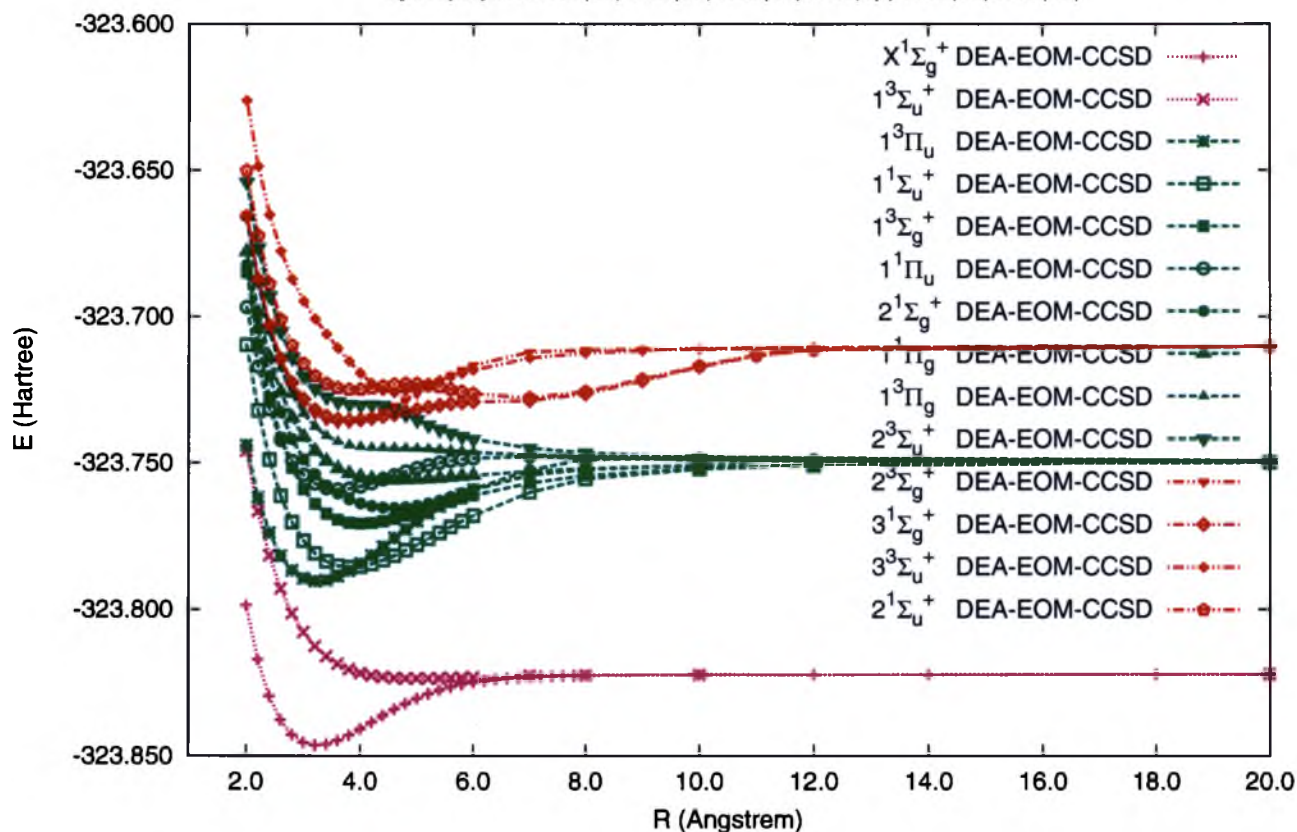
Rysunek 27. Krzywe energii potencjalnej dla stanów singletowych dimeru sodu otrzymane metodą DEA-EOM-CCSD w bazie POL1 [121] z zamrożonymi orbitalami rdzenia dla trzech grup dysocjujących na: $\text{Na}(3s)+\text{Na}(3s)$, $\text{Na}(3s)+\text{Na}(3p)$ oraz $\text{Na}(3s)+\text{Na}(4s)$.

Stany trypletowe Na_2 (POL1)
dysocjacja na: $\text{Na}(3s)+\text{Na}(3s)$, $\text{Na}(3s)+\text{Na}(3p)$ i $\text{Na}(3s)+\text{Na}(4s)$



Rysunek 28. Krzywe energii potencjalnej dla stanów trypletowych dimeru sodu otrzymane metodą DEA-EOM-CCSD w bazie POL1 [121] z zamrożonymi orbitalami rdzenia dla trzech grup dysocjujących na: $\text{Na}(3s)+\text{Na}(3s)$, $\text{Na}(3s)+\text{Na}(3p)$ oraz $\text{Na}(3s)+\text{Na}(4s)$.

Stany singletowe i trypletowe Na_2 (POL1)
dysocjacja na: $\text{Na}(3s)+\text{Na}(3s)$, $\text{Na}(3s)+\text{Na}(3p)$ i $\text{Na}(3s)+\text{Na}(4s)$



Rysunek 29. Krzywe energii potencjalnej dla stanów singletowych i trypletowych dimeru sodu otrzymane metodą DEA-EOM-CCSD w bazie POL1 z zamrożonymi orbitalami rdzenia dla trzech grup dysocjujących na: $\text{Na}(3s)+\text{Na}(3s)$, $\text{Na}(3s)+\text{Na}(3p)$ oraz $\text{Na}(3s)+\text{Na}(4s)$.

10 Podsumowanie

Przedmiotem badań zrealizowanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej były dwie metody obliczeniowe znane pod akronimami DIP-EOM-CC oraz DEA-EOM-CC. Metody te zostały opracowane w Zakładzie Chemii Teoretycznej Uniwersytetu Śląskiego. Badania będące treścią doktoratu polegały na 1) opracowaniu analitycznych pierwszych pochodnych dla obu metod oraz 2) przetestowaniu przydatności rozważanych metod do opisu krzywych energii potencjalnej dla cząsteczki C_2H_6 (DIP) oraz dwóch dimerów metali alkalicznych Li_2 i Na_2 (DEA).

Przez opracowanie analitycznych pierwszych pochodnych rozumiemy wyprowadzenie stosownych wyrażeń algebraicznych, ich zaprogramowanie oraz wykonanie testowych obliczeń. Jeżeli chodzi o stronę formalno-teoretyczną to na poziomie metody EOM-CC konieczne jest rozwiązanie dwóch dodatkowych układów równań: i) na amplitudy lewego wektora własnego, L , macierzy $\bar{H}_N$ oraz na amplitudy dodatkowego operatora Ξ . Na Rys. 13 i 14 przedstawiono w formie diagramatycznej wkłady do równań na amplitudy operatora L (odpowiednio w formie standardowej i sfaktoryzowanej) a ich odpowiedniki algebraiczne w Tab. 5 i 6. Równania na amplitudy operatora pomocniczego Ξ zamieszczono na Rys. 15 (diagramy) oraz w Tab. 8 (wyrażenia algebraiczne). Na Rys. 17 przedstawiono wkłady do jednocząstkowej macierzy gęstości, mające swoją genealogię w dwóch składnikach, w pierwszym, angażującym operatory L , R i T oraz w drugim – z operatorami Z i T . Algebraiczną formę tychże wyrażeń zawiera Tab. 9.

Analogiczne rezultaty w części formalno-teoretycznej odnoszącej się do metody DEA-EOM-CC zostały przedstawione na rysunkach o numerach od 19 do 22 jeżeli chodzi o formę diagramatyczną, oraz w tabelach 11-12 i 14-15. Zauważmy, że wkłady do jednocząstkowej macierzy gęstości w metodzie DEA-EOM-CC, Rys. 22 i Tab. 15, pochodzące od operatora Z mają identyczną postać w obu rozważanych sformułowaniach, oczywiście wartości liczbowe przypisane amplitudom są inne. Możemy w podsumowaniu stwierdzić, że wyprowadzenie kompletnych wyrażeń na elementy jednocząstkowej macierzy stanowi jeden z istotnych wyników uzyskanych w niniejszej pracy doktorskiej.

Drugim elementem składającym się na końcowy rezultat jest zaprogramowanie i wyznaczenie amplitud operatora L , tak w odniesieniu do metody DIP-EOM-CC jak i metody DEA-EOM-CC. Amplitudy te były następnie zastosowane do oblicze-

nia elementów macierzy gęstości, a te ostatnie do wyznaczenia wartości momentów dipolowych w różnych stanach elektronowych molekuł HF i NaLi. Należy wyjaśnić, że pominięto wkłady do macierzy gęstości pochodzące od operatora Z , tym samym wykorzystano jedynie pierwszy składnik wyrażenia z równania (77), co z kolei nie wymagało znajomości amplitud związanych z operatorami Ξ i Z . Zarówno z danych literaturowych [86] jak i z obliczeń wykonanych w ramach niniejszej pracy wynika, że składnik, który można określić jako uogólnione wyrażenie na wartość średnią, daje znacznie większy wkład do macierzy gęstości, zatem jest bardziej istotny przy analitycznym wyznaczaniu własności molekularnych. Jak wspomniano we wstępie w obecnym podejściu pominięto także problem relaksacji orbitalowej, który w obliczeniach opartych na wykładniczej parametryzacji funkcji falowej (głównie chodzi o czynnik e^{T_1}) jest mniej istotny [77, 78].

Druga część pracy zawiera przykłady zastosowań metod DIP-EOM-CC oraz DEA-EOM-CC do wyznaczania krzywych energii potencjalnej. Niniejsze badania potwierdzają przydatność obu metod w tego rodzaju obliczeniach, prowadząc do poprawnego opisu dysocjacji wiązania pojedynczego. Szczególnie zadowalające są wyniki uzyskiwane metodą DEA w odniesieniu do dimerów metali alkalicznych. Na Rys. 24-26 przedstawiono komplet krzywych energii potencjalnej dla cząsteczki Li_2 dysocjującej na atomy w stanach $\text{Li}(2s)+\text{Li}(2s)$, $\text{Li}(2s)+\text{Li}(2p)$ oraz $\text{Li}(2s)+\text{Li}(3s)$ uzyskując poprawne kształty krzywych (niektóre z podwójnymi minimami) oraz prawidłową asymptotykę. Rys. 27-29 przedstawiają analogiczne wyniki dla dimeru Na_2 .

Te ostatnie wyniki wskazują na przydatność obu rozważanych metod do opisu procesów, w stosunku do których nie było skutecznych metod obliczeniowych. Ta obserwacja była m.in. przyczyną, iż niniejsza praca doktorska była poświęcona dalszemu doskonaleniu metod DIP i DEA.

Literatura

- [1] J. Čížek, J. Chem. Phys., **45**, 4256 (1966).
- [2] J. Čížek, Adv. Chem. Phys., **14**, 15 (1969).
- [3] J. Paldus, J. Čížek, I. Shavitt, Phys. Rev. A, **5**, 50 (1974).
- [4] R. J. Bartlett, G. D. Purvis, Int. J. Quantum Chem., **14**, 561 (1978).
- [5] R. J. Bartlett, G. D. Purvis, Phys. Scr., **21**, 225 (1980).
- [6] R. J. Bartlett, J. Phys. Chem., **93**, 1697 (1989).
- [7] R. J. Bartlett, in *Modern Electronic Structure Theory*, Part 2, edited by D. R. Yarkony, (World Scientific Publishing, New York, 1995), p. 1047.
- [8] R. J. Bartlett, J. F. Stanton, in *Reviews in Computational Chemistry*, edited by K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd (VCH Publishers, New York, 1994), Vol. 5, p. 65.
- [9] J. Paldus, X. Li, Adv. Chem. Phys., **110**, 1 (1999).
- [10] R. J. Bartlett, M. Musiał, Rev. Mod. Phys., **79**, 291 (2007).
- [11] P. Piecuch, K. Kowalski, I. S. O. Pimienta, P. D. Fan, M. Lodriguito, M. J. McGuire, S. A. Kucharski, T. Kuś, M. Musiał, Theor. Chem. Acc., **112**, 349 (2004).
- [12] D. J. Rowe, Rev. Mod. Phys., **40**, 153 (1968).
- [13] H. Sekino, R. J. Bartlett, Int. J. Quantum. Chem. Symp., **18**, 225 (1984).
- [14] J. Geertsen, M. Rittby, R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett., **164**, 57 (1989).
- [15] J. F. Stanton, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **98**, 7029 (1993).
- [16] D. C. Comeau, R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett., **207**, 414 (1993).
- [17] K. Emrich, Nucl. Phys. A, **351**, 379 (1981).
- [18] J. D. Watts, R. J. Bartlett, Chem. Phys. Lett., **233**, 81 (1995).

- [19] J. D. Watts, S. R. Gwaltney, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **105**, 6979 (1996).
- [20] M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *Adv. Quantum. Chem.*, **47**, 207 (2004).
- [21] S. A. Kucharski, M. Włoch, M. Musiał, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **115**, 8263 (2001).
- [22] K. Kowalski, P. Piecuch, *J. Chem. Phys.*, **115**, 643 (2001).
- [23] S. Hirata, *J. Chem. Phys.*, **121**, 51 (2004).
- [24] M. Musiał, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **127**, 024106 (2007).
- [25] K. Kowalska, M. Musiał, S. A. Kucharski, *Annals of the Polish Chemical Society*, **1**, 578 (2005).
- [26] M. Musiał, K. Kowalska, R. J. Bartlett, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **768**, 103 (2006).
- [27] M. Nooijen, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **102**, 3629 (1995).
- [28] P. G. Szalay, *Int. J. Quantum Chem.*, **55**, 151 (1995).
- [29] P. G. Szalay, *J. Mol. Struct.*, **410**, 305 (1997).
- [30] J. F. Stanton, J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, **101**, 8938 (1994).
- [31] J. F. Stanton, J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, **103**, 1064 (1995).
- [32] T. Korona, H. J. Werner, *J. Chem. Phys.*, **118**, 3006 (2003).
- [33] A. I. Krylov, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **59**, 433 (2008).
- [34] Y. J. Bomble, K. W. Sattelmeyer, J. F. Stanton, J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, **121**, 5236 (2004).
- [35] J. R. Gour, P. Piecuch, *J. Chem. Phys.*, **115**, 234107 (2006).
- [36] M. Musiał, S. A. Kucharski, *Struct. Chem.*, **15**, 421 (2004).
- [37] M. Musiał, *Mol. Phys.*, **103**, 2055 (2005).

- [38] K. Szopa, M. Musiał, S. A. Kucharski, *Int. J. Quantum Chem.*, **108**, 2108 (2008).
- [39] M. Musiał, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **384**, 210 (2004).
- [40] M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *Adv. Quantum Chem.*, **47**, 209 (2004).
- [41] M. Musiał, S. A. Kucharski, P. Zerzucha, T. Kuś, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **131**, 194104 (2009).
- [42] M. Caricato, G. W. Trucks, M. J. Frisch, K. B. Wiberg, *J. Chem. Theor. Comput.*, **6**, 370 (2010).
- [43] D. Mukherjee, R. K. Moitra, A. Mukhopadhyay, *Mol. Phys.*, **30**, 161 (1975).
- [44] I. Lindgren, *Int. J. Quantum Chem.*, **S12**, 33 (1978).
- [45] I. Lindgren, D. Mukherjee, *Phys. Rep.*, **151**, 93 (1987).
- [46] D. Sinha, S. Mukhopadhyay, D. Mukherjee, *Chem. Phys. Lett.*, **129**, 369 (1986).
- [47] U. Kaldor, *J. Comput. Chem.*, **8**, 448 (1987).
- [48] R. Chaudhuri, D. Mukhopadhyay, D. Mukherjee, *Chem. Phys. Lett.*, **162**, 393 (1989).
- [49] B. Jeziorski, J. Paldus, *J. Chem. Phys.*, **90**, 2714 (1989).
- [50] D. Mukherjee, S. Pal, *Adv. Quantum Chem.*, **20**, 292 (1989).
- [51] S. Pal, M. Rittby, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **160**, 212 (1989).
- [52] L. Meissner, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **94**, 6670 (1991).
- [53] L. Meissner, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **102**, 7490 (1995).
- [54] L. Meissner, *J. Chem. Phys.*, **103**, 8014 (1995).
- [55] L. Meissner, *Chem. Phys. Lett.*, **255**, 244 (1996).
- [56] M. Rittby, R. J. Bartlett, *Theor. Chim. Acta*, **80**, 649 (1991).

- [57] N. Vaval, S. Pal, D. Mukherjee, *Theor. Chem. Acc.*, **99**, 100 (1998).
- [58] D. E. Bernholdt, R. J. Bartlett, *Adv. Quantum Chem.*, **34**, 271 (1999).
- [59] K. Jankowski, J. Paldus, I. Grabowski, K. Kowalski, *J. Chem. Phys.*, **97**, 7600 (1992), E: **101**, 1759 (1994).
- [60] M. Musiał, L. Meissner, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **122**, 224110 (2005).
- [61] M. Musiał, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **121**, 1670 (2004).
- [62] S. Pal, *Mol. Phys.*, **108**, 3033 (2010).
- [63] S. Salomonson, I. Lindgren, A.-M. Mårtensson, *Phys. Scr.*, 1980, **21**, 351.
- [64] U. Kaldor, *Phys. Rev. A*, 1988, **38** 6013.
- [65] K. Jankowski, P. Malinowski, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **205**, 471.
- [66] L. Meissner, P. Malinowski, *Phys. Rev. A*, 2000, **61**, 062510.
- [67] M. Musiał, A. Perera, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **134**, 114108 (2011).
- [68] M. Musiał, Ł. Lupa, K. Szopa, S. A. Kucharski, *Struct. Chem.*, **23**, 1377 (2012).
- [69] O. Demel, K. R. Shamasundar, L. Kong, M. Nooijen, *J. Phys. Chem A*, **112**, 11895 (2008).
- [70] T. Kuś, A. I. Krylov, *J. Chem. Phys.*, **135**, 084109 (2011).
- [71] D. I. Lyakh, M. Musiał, V. Lotrich, R. J. Bartlett, *Chem. Rev.*, **112**, 182 (2012).
- [72] M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Chem. Theory Comput.*, **7**, 3088 (2011).
- [73] M. Musiał, *J. Chem. Phys.*, **136**, 134111 (2012).
- [74] M. Tomza, M. H. Goerz, M. Musiał, R. Moszynski, Ch. P. Koch, *Phys. Rev. A*, **86**, 043424 (2012).
- [75] M. Musiał, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **135**, 044121 (2011).

- [76] M. Musiał, K. Kowalska-Szojda, D. I. Lyakh, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., w druku.
- [77] E. A. Salter, H. Sekino, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **87**, 502 (1987).
- [78] R. J. Bartlett, J. F. Stanton, J. D. Watts, in *Advances in Molecular Vibrations and Collision Dynamics*, Vol. 1, Ed.: J. Bowman (JAI Press, 1991), p. 139.
- [79] J. Gauss, D. Cremer, Adv. Quantum Chem., **23**, 205 (1992).
- [80] P. Pulay, in Modern Electronic Structure Theory, Ed. D . R. Yarkony (Word Scientific, Singapore, 1995), p. 1191.
- [81] T. Helgaker, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Eds. P.v.R. Schleyer et al. (Wilkey, 1998), p. 1157.
- [82] J. F. Stanton, J. Gauss, Int. Rev. Phys. Chem., **19**, 61 (2000).
- [83] E. A. Salter, G. W. Trucks, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **90**, 1752 (1989).
- [84] J. F. Stanton, J. Chem. Phys., **99**, 8840 (1993).
- [85] J. F. Stanton, J. Chem. Phys., **101**, 8928 (1994).
- [86] J. F. Stanton, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **98**, 7029 (1993).
- [87] J. F. Stanton, J. Gauss, J. Chem. Phys., **100**, 4695 (1994).
- [88] J. F. Stanton, J. Gauss, Theor. Chim. Acta, **91**, 267 (1995).
- [89] J. F. Stanton, J. Gauss, J. Chem. Phys., **101**, 8938 (1994)
- [90] G. D. Purvis III, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **76**, 1910 (1982).
- [91] J. Noga, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **86**, 7041 (1987).
- [92] J. D. Watts, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **93**, 6104 (1989).
- [93] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **97**, 4282 (1992).
- [94] M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **116**, 4382 (2002).
- [95] M. Kallay, P. R. Surjan, J. Chem. Phys., **115**, 2945 (2001).

- [96] S. Hirata, J. Phys. Chem. A, **107**, 10154 (2003).
- [97] J. Gauss, J. F. Stanton, **116**, 1773 (2002).
- [98] M. Kallay, J. Gauss, P. G. Szalay, **119**, 2991 (2003).
- [99] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, Adv. Quantum Chem., **18**, 281 (1986).
- [100] I. Shavitt, The methods of configuration interaction, in *Methods of Electronic Structure Theory*, edited by H. F. Schaefer, p. 189-275, Plenum Press, New York, 1977. J. Chem. Phys., **115**, 8263 (2001).
- [101] E. R. Davidson, J. Comput Phys., **17**, 87 (1975).
- [102] K. Hirao, H. Nakatsuji, J. Comput Phys., **45**, 246 (1982).
- [103] M. Nooijen, J. G. Snijders, Int. J. Quantum Chem., **48**, 15 (1993).
- [104] M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **118**, 1128 (2003).
- [105] M. Musiał, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **119**, 1901 (2003).
- [106] M. Musiał, J. Cembrzyńska, L. Meissner, Adv. Quantum Chem., wysłana do druku.
- [107] N. C. Handy, H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys., **81**, 5031 (1984).
- [108] E. A. Salter, R. J. Bartlett, J. Chem. Phys., **90**, 1767 (1989).
- [109] I. Shavitt, R. J. Bartlett, *Many-Body Methods in Chemistry and Physics: Many-Body Perturbation Theory and Coupled Cluster Methods*; Cambridge Press: Cambridge, England, 2009.
- [110] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Structure and Molecular Spectra. IV. Constants of Diatomic Molecules*, (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979).
- [111] P. Zerzucha, Praca Doktorska, Uniwersytet Śląski, Katowice, 2010.
- [112] J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, M. Nooijen, N. Oliphant, S. A. Perra, P. G. Szalay, W. J. Lauderdale, S. A. Kucharski, S. R. Gwaltney, S. Beck, A. Balková, M. Musiał, D. E. Bernholdt, K. K. Baeck, P. Rozyczko, H. Sekino, C. Hober, J. Pittner, R. J. Bartlett, ACES2 program, Quantum Theory

Project, University of Florida, USA; Pakiety: VMOL (J. Almlöf, P. Taylor); VPROPS (P. R. Taylor); ABACUS (T. U. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, J. Olsen, P. Jörgensen, P. R. Taylor).

- [113] T. H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys., **90**, 1007 (1989).
- [114] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, J. Chem. Phys., **96**, 6796 (1992).
- [115] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys., **103**, 4572 (1995).
- [116] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople i M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett., **157**, 479 (1989).
- [117] I. Schmidt-Mink, W. Muller, W. Meyer, Chem. Phys., **92**, 263 (1985).
- [118] P. Jasik, J. E. Sienkiewicz, Chem. Phys., **323**, 563 (2006).
- [119] S. Magnier, Ph. Millie, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, J. Chem. Phys., **98**, 7113 (1993).
- [120] P. Neogrady, P. G. Szalay, W. P. Kraemer, M. Urban, Collect. Czech. Chem. Commun., **70**, 951 (2005).
- [121] A. J. Sadlej, Collect Czech. Chem. Commun., **53**, 1995 (1988).