



You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice

Title: Spójne wzbudzenia trzykrotne w metodzie sprzężonych klasterów w zastosowaniu do opisu stanów wzbudzonych w układach otwartopowłokowych

Author: Tomasz Kuś

Citation style: Kuś Tomasz. (2006). Spójne wzbudzenia trzykrotne w metodzie sprzężonych klasterów w zastosowaniu do opisu stanów wzbudzonych w układach otwartopowłokowych. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



Uniwersytet Śląski
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii

Tomasz Kuś

Spójne wzbudzenia trzykrotne w metodzie
sprzężonych klasterów w zastosowaniu do
opisu stanów wzbudzonych w układach
otwartopowłokowych

Praca doktorska wykonana w
Zakładzie Chemii Teoretycznej
Instytutu Chemii pod kierunkiem
prof. dr hab. Stanisława Kucharskiego

Katowice 2006

Składam serdeczne podziękowania
Panu Profesorowi Stanisławowi Kucharskiemu
za możliwość korzystania z jego szerokiej wiedzy
i doświadczenia naukowego
przy powstawaniu niniejszej pracy

Spis treści

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Wstęp | 3 |
| 2 | Układy otwartopowłokowe w metodach Hartree-Focka i sprzężonych klasterów | 5 |
| 2.1 | Metoda Hartree-Focka w sformułowaniu ogólnym. | 5 |
| 2.2 | Warianty szczególne metody Hartree-Focka | 7 |
| 2.2.1 | Nieograniczona metoda Hartree-Focka | 7 |
| 2.2.2 | Ograniczona otwartopowłokowa metoda Hartree-Focka | 8 |
| 2.2.3 | Ograniczona metoda Hartree-Focka | 8 |
| 2.3 | Ogólna definicja metody sprzężonych klasterów. | 9 |
| 2.3.1 | Podstawowe pojęcia | 9 |
| 2.3.2 | Ogólna definicja metody. | 10 |
| 2.3.3 | Warianty metody sprzężonych klasterów. | 13 |
| 2.4 | Metoda sprzężonych klasterów w zastosowaniu do stanów otwartopowłokowych. | 14 |
| 3 | Metoda EOM | 18 |
| 3.1 | Stany wzbudzone w teorii sprzężonych klasterów | 18 |
| 3.2 | Ogólne sformułowanie metody równania ruchu. | 19 |
| 3.3 | Metoda EOMCC. | 21 |
| 3.4 | Równania metody EOMCCSDT. | 23 |
| 3.5 | Warianty metody EOMCC. | 30 |
| 4 | Implementacja metody EOMCCSDT dla stanów otwartopowłokowych | 32 |
| 4.1 | Organizacja i charakterystyka programu | 32 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4.2 | Faktoryzacja | 33 |
| 4.3 | Zastosowanie reguł symetrii przestrzennej | 36 |
| 4.4 | Konstrukcja hamiltonianu transformowanego przez podobieństwo | 37 |
| 4.5 | Wektory startowe | 37 |
| 4.6 | Diagonalizacja macierzy \bar{H}_N | 41 |
| 5 | Obliczenia wykonane w oparciu o metodę EOMCCSDT | 42 |
| 5.1 | Układy dwuatomowe. | 42 |
| 5.1.1 | Rodnik NH | 42 |
| 5.1.2 | Rodnik CN | 48 |
| 5.1.3 | Jon CO ⁺ | 51 |
| 5.1.4 | Kation N ₂ ⁺ | 54 |
| 5.1.5 | Cząsteczka BeF | 57 |
| 5.1.6 | Rodnik OH | 58 |
| 5.2 | Układy trójatomowe. | 61 |
| 5.2.1 | Rodnik C ₂ H | 61 |
| 5.3 | Układy wieloatomowe. | 66 |
| 5.3.1 | Kation C ₂ H ₂ ⁺ | 66 |
| 5.3.2 | Rodnik C ₂ H ₃ | 76 |
| 6 | Podsumowanie | 80 |
| | Literatura | 82 |

Rozdział 1

Wstęp

Zastosowanie postulatów mechaniki kwantowej w rozwiązywaniu problemów fizycznych czy chemicznych zawsze było związane z wyborem pomiędzy dwoma tendencjami. Potencjalny użytkownik, postawiony przed konkretnym zagadnieniem, ma do dyspozycji metody różniące się dokładnością i efektywnością. Rodzi się tu zatem pytanie, czy chcemy uzyskać w krótszym czasie wynik mniej dokładny, czy też uzyskamy wynik bardzo dobrej jakości kosztem długiego czasu obliczeń. Często sama specyfika obiektu, którego obliczenia dotyczą, zawęża nam obszar metod możliwych do zastosowania w interesującym nas przypadku. Niniejsza praca będzie związana z metodą należącą do grupy metod bardzo dokładnych.

Jedną z najefektywniejszych obecnie metod obliczeniowych jest metoda sprzężonych klastrów (CC - ang. Coupled Cluster). Ma ona zastosowanie zarówno w obliczeniach dotyczących stanu podstawowego, jak i stanów wzbudzonych. Te drugie aplikacje są możliwe, kiedy wykorzystamy formalizm równania ruchu (EOM - ang. Equation-of-Motion) w teorii sprzężonych klastrów, tworząc schemat oznaczany skrótem EOMCC. Gdy w metodzie sprzężonych klastrów uwzględnimy wzbudzenia pojedyncze, podwójne i potrójne, otrzymamy model EOMCCSDT (ang. EOMCC Singles, Doubles and Triples). Ta bardzo dokładna metoda została z powodzeniem zaimplementowana i wykorzystana w obliczeniach energii wzbudzeń [1]. Jednak zastosowanie tego programu jest ograniczone wyłącznie do wyznaczania energii przejść elektronowych do stanów singletowych układów zamkniętopowłokowych.

Efektywność metody EOMCCSDT z jednej strony, a z drugiej strony istnienie licznej grupy układów otwartopowłokowych, cieszących się bardzo dużym zaintere-

sowaniem naukowym, były bodźcem do opracowania metody EOMCCSDT w formalizmie spinorbitalowym, a więc w takim ujęciu, aby metoda miała zastosowanie do układów otwartopowłokowych. Dodatkową zachętą był fakt, iż ze względu na istnienie licznej grupy stanów wzbudzonych układów otwartopowłokowych o zbyt krótkim czasie życia, aby być w zasięgu badań doświadczalnych, metody teoretyczne są jedyną możliwością opisu takich związków. Ze względu na kosztowność metody priorytetem stało się stworzenie implementacji jak najbardziej efektywnej, w której zasięgu znalazłaby się jak najliczniejsza grupa układów chemicznych. Niniejsza praca opisuje stworzenie takiej właśnie metody oraz prezentuje uzyskane w oparciu o nią rezultaty.

Rozdział 2

Układy otwartopowłokowe w metodach Hartree-Focka i sprzężonych klasterów

2.1 Metoda Hartree-Focka w sformułowaniu ogólnym.

W niniejszym paragrafie chciałbym przedstawić metodę Hartree-Focka w takim ujęciu, w jakim ta metoda może być stosowana do dowolnego rodzaju układów. Z tego sformułowania następnie łatwo wyprowadzić warianty szczegółowe, przydatne w obliczeniach dotyczących konkretnego rodzaju molekuł, o czym będzie mowa w dalszej części rozdziału.

Istotą metody Hartree-Focka jest poszukiwanie w oparciu o zasadę wariacyjną optymalnej postaci funkcji falowej układu, czyli takiej funkcji, która da nam najniższą wartość oczekiwaną operatora energii dla tego układu

$$E = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau. \quad (2.1)$$

Oczywiście zmiana postaci funkcji falowej podczas poszukiwania jej najlepszej postaci nie jest bynajmniej dowolna. W metodzie Hartree-Focka funkcję tę musi

stanowić pojedynczy wyznacznik Slatera:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.2)$$

Znajdujące się w wyznaczniku Slatera elementy φ_i to tzw. spinorbitale - są to funkcje opisujące i -ty elektron, zależące od czterech współrzędnych - trzech współrzędnych położenia elektronu i współrzędnej spinowej. Ponieważ omawiam tu najogólniejszą postać metody Hartree-Focka, postać spinorbitalu będzie także ogólna [2]:

$$\varphi_i(x, y, z, \sigma) = \phi_{i1}(x, y, z)\alpha(\sigma) + \phi_{i2}(x, y, z)\beta(\sigma). \quad (2.3)$$

Dodatkowym warunkiem, jaki muszą spełniać spinorbitale, jest warunek ortonormalności. Ponieważ poszukujemy minimum warunkowego wartości średniej energii, interesuje nas wyrażenie tej wielkości, gdy w miejsce funkcji Φ ze wzoru 2.1 wstawimy wyznacznik Slatera (2.2). Jeżeli zastosujemy w tym celu pierwszą regułę Slatera-Condona, dostaniemy następujące wyrażenie:

$$E = \sum_{i=1}^N \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (\langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle). \quad (2.4)$$

W powyższym wzorze użyłem notacji Diraca w przypadku całek dwuelektronowych

$$\langle rs | tu \rangle = \int \int \varphi_r^*(1) \varphi_s^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_t(1) \varphi_u(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (2.5)$$

gdzie r_{12} oznacza odległość pomiędzy pierwszym i drugim elektronem, oraz standardowej notacji używanej dla całek jednoelektronowych

$$\langle r | \hat{h} | s \rangle = \int \varphi_r^*(1) \hat{h} \varphi_s(1) d\tau_1, \quad (2.6)$$

gdzie

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_{k=1}^A \frac{Z_k}{r_{k1}}, \quad (2.7)$$

a sumowanie przebiega po wszystkich jądrach atomowych i r_{k1} oznacza odległość pomiędzy k -tym jądrem i pierwszym elektronem.

Do rozwiązania problemu znalezienia minimum warunkowego funkcjonu 2.4 posłuży metoda nieoznaczonych mnożników Lagrange'a. Zastosowanie jej doprowadzi nas do następującego równania, gwarantującego spełnienie wszystkich

początkowych założeń metody Hartree-Focka:

$$[\hat{h}(1) + \hat{J}(1) + \hat{K}(1)]\varphi_i(1) = \sum_j E_{ij}\varphi_j(1). \quad (2.8)$$

Sumę trzech operatorów w powyższym wzorze określamy mianem operatora Focka \hat{F} . Tworzące go operatory są zdefiniowane następująco:

$$\hat{J}_p(1)\varphi_q(1) = \left[\int \varphi_p^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_p(2) d\tau_2 \right] \varphi_q(1); \quad (2.9)$$

$$\hat{K}_p(1)\varphi_q(1) = \left[\int \varphi_p^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_q(2) d\tau_2 \right] \varphi_p(1). \quad (2.10)$$

Operator \hat{J}_p to operator kulombowski, operator \hat{K}_p to operator wymienny.

Równanie 2.8 w kolejnym etapie przekształceń jest tak zmieniane, aby po jego prawej stronie zamiast kombinacji liniowej orbitali wystąpił tylko jeden orbital. Postać ta zostanie osiągnięta, jeżeli dokonamy transformacji orbitali za pomocą takiej macierzy, że macierz \mathbf{E} stanie się diagonalna. Wtedy równanie to przyjmie postać

$$\hat{F}(1)\varphi_i(1) = \varepsilon_i\varphi_i(1), \quad (2.11)$$

gdzie element ε_i to tzw. energia orbitalna elektronu znajdującego się na i -tym spinorbitalu. Rozwiązanie układu równań złożonego z opisujących poszczególne spinorbitale równań postaci 2.11 dostarcza nam optymalnych w ramach metody Hartree-Focka spinorbitali.

2.2 Warianty szczególne metody Hartree-Focka

2.2.1 Nieograniczona metoda Hartree-Focka

Metoda ta jest oznaczana skrótem UHF (ang. Unrestricted Hartree-Fock). Ta wersja metody jest najbliższa ogólnej metodzie Hartree-Focka. Różnice są dwie: część orbitalna spinorbitalu nie może mieć postaci urojonej, a spinorbital zawiera tylko jeden rodzaj funkcji spinowej, a nie, jak we wzorze 2.3, ich kombinację liniową.

Metoda UHF może być zastosowana do każdego rodzaju molekuly, bez względu na to, czy jest to układ otwarto- czy zamkniętopowłokowy. Oczywiście w praktyce metoda UHF nie jest stosowana w przypadku tych drugich układów ze względów ekonomicznych. Ponieważ metoda UHF nie nakłada żadnych więzów na spinorbitale w

takim sensie, w jakim robią to inne warianty metody Hartree-Focka, zazwyczaj jako rozwiązanie dostajemy zbiór różnych spinorbitali, za wyjątkiem tych przypadków, kiedy opisujemy układ zamkniętopowłokowy, gdzie części przestrzenne spinorbitali są parami identyczne. Ta 'nieograniczoność' spinorbitali implikuje pewną wadę metody UHF, a mianowicie możliwość pojawienia się kontaminacji spinowej. O kontaminacji spinowej mówimy wtedy, gdy jako wartość oczekiwaną operatora kwadratu spinu otrzymujemy wartość inną, niż to wynika z teorii, czyli na przykład kiedy dla dubletu zamiast wartości 0.75 otrzymujemy inną liczbę. W przypadku małej kontaminacji jest to wada niewielka, bynajmniej nie dyskwalifikująca metody UHF. Dopiero w przypadku dużych rozbieżności w teoretycznej i otrzymanej wartości oczekiwanej operatora kwadratu spinu (rzędu dziesiątych części) możemy mówić o złym opisie danego układu przez metodę UHF.

2.2.2 Ograniczona otwartopowłokowa metoda Hartree-Focka

Skrót nazwy metody to ROHF (ang. Restricted Open-shell Hartree-Fock). Podstawowym założeniem tego wariantu metody Hartree-Focka jest nałożenie pewnych więzów na spinorbitale. W zbiorze tzw. spinorbitali podwójnie obsadzonych przyjmujemy, że pary tych spinorbitali mają taką samą część przestrzenną, czyli różnią się tylko funkcją spinową. Pozostałe elektrony traktujemy jako obsadzone pojedynczo i każdemu z nich przypisujemy odmienną funkcję przestrzenną.

O ile tak sformułowana metoda prowadzi do znacznie trudniejszych do zaimplementowania równań, ma inną ogromną zaletę - nie powoduje powstania kontaminacji spinowej, gdyż z definicji funkcja falowa musi być jednocześnie funkcją własną operatora kwadratu spinu.

2.2.3 Ograniczona metoda Hartree-Focka

Metoda ta, RHF (ang. Restricted Hartree-Fock), może być użyta tylko i wyłącznie do układów zamkniętopowłokowych, a więc takich, które mają taką samą ilość elektronów o spinie alfa, co elektronów o spinie beta, a ponadto, wszystkie spinorbitale są z grupy podwójnie obsadzonych. W związku z tym w metodzie RHF każdy orbital tworzy dwa spinorbitale - jeden, gdy zostanie przemnożony przez funkcję spinową

alfa, i drugi, gdy go przemnożymy przez funkcję beta. Dzięki takiemu uproszczeniu poszukujemy tylko połowy niewiadomych w porównaniu z metodą UHF, co sprawia, że metoda ta jest znacznie szybsza. Oczywiście w przypadku metody RHF także znika problem kontaminacji spinowej, gdyż postać funkcji falowej gwarantuje nam, że wartość oczekiwana operatora \hat{S}^2 będzie wynosiła zero.

2.3 Ogólna definicja metody sprzężonych klasterów.

2.3.1 Podstawowe pojęcia

Omawiane w niniejszej pracy metody sformułowane będą w języku formalizmu drugiej kwantyzacji, w ujęciu cząstkowo-dziurowym. Formalizm drugiej kwantyzacji polega na zastosowaniu alternatywnego podejścia matematycznego do rozpatrywanego układu - takiego, w którym zmiennymi zamiast położen i spinów stają się liczby cząstek, co wyrażone jest poprzez obsadzenie pewnego wektora stanu, np.

$$|1, 0, 0, 1, 1, 1, 0, 0, 1\rangle.$$

Dla fermionów wektor ten składa się z zer lub jedynek - jedynka znajdująca się w pewnym miejscu tego wektora mówi o tym, że dany elektron jest opisany pewnym spinorbitem (o tym, jaki to spinorbital, decyduje miejsce w wektorze stanu), zero świadczy o braku elektronu na tym spinorbitalu. Spinorbitale, o których tu mowa, pochodzą z wyznacznika Slatera, a więc wektor stanu jest w rzeczywistości innym sposobem wyrażenia tego wyznacznika. Umownie przyjmujemy że ten spośród wyznaczników, który opisuje stan podstawowy, określamy mianem stanu próżni.

Jeżeli w taki właśnie sposób zdefiniujemy stan układu, konieczne stanie się wprowadzenie operatorów o takiej postaci, aby działały na wektor stanu. Rolę tę pełnią operatory kreacji \hat{r}^\dagger i anihilacji \hat{r} zdefiniowane następująco:

$$\hat{r}^\dagger |\dots, n_r, \dots\rangle = (1 - n_r)(-1)^{\sum_{i=1}^{r-1} n_i} |\dots, 1_r, \dots\rangle \quad (2.12)$$

$$\hat{r} |\dots, n_r, \dots\rangle = n_r (-1)^{\sum_{i=1}^{r-1} n_i} |\dots, 0_r, \dots\rangle. \quad (2.13)$$

Skoro na wektor stanu działają tylko operatory kreacji i anihilacji, konieczne staje się wyrażenie poprzez nie innych operatorów, które będziemy używać przy definiowaniu metod obliczeniowych. I tak na przykład operatory jednoelektronowy \hat{F} i dwuelektronowy \hat{G} są zdefiniowane jako

$$\hat{F} = \sum_{rs} f_{rs} \hat{r}^\dagger \hat{s}, \quad (2.14)$$

gdzie $f_{rs} = \langle r | \hat{h} | s \rangle$ i

$$\hat{G} = \frac{1}{2} \sum_{rstu} \langle rs | tu \rangle \hat{r}^\dagger \hat{s}^\dagger \hat{u} \hat{t}. \quad (2.15)$$

W dalszych rozważaniach będzie przydatne także twierdzenie Wicka. Mówi ono, iż ciąg operatorów kreacji-anihilacji równy jest sumie iloczynów normalnych tychże operatorów wziętych bez kontrakcji, z jedną kontrakcją, z dwoma, aż do iloczynu normalnego ze wszystkimi skontraktowanymi operatorami. Iloczyn normalny operatorów to takie ich ustawienie, że wszystkie operatory kreacji znajdują się po stronie lewej. Kontrakcją dwóch operatorów nazywamy różnicę pomiędzy nimi, a ich iloczynem normalnym.

2.3.2 Ogólna definicja metody.

Metoda sprzężonych klasterów wywodzi się z prac teoretycznych dotyczących jądra atomowego [3–5]. Następnie metoda została wprowadzona do obliczeń kwantowo-mechanicznych jako narzędzie mające za zadanie opisać w jak najlepszym stopniu korelację elektronową [6–9].

Podstawowe równanie metody CC definiuje sposób tworzenia funkcji falowej układu, polegający na działaniu wyrażonego eksponencjalnie operatora klasterowego na funkcję referencyjną ϕ_0 , którą najczęściej stanowi rozwiązanie Hartree-Focka:

$$\Psi = e^{\hat{T}} |\phi_0\rangle. \quad (2.16)$$

Powyższy wzór definiuje funkcję układu, która w większości zastosowań metody CC jest funkcją stanu podstawowego. Niemniej jednak ten ogólny wzór może prowadzić do liczby rozwiązań większej niż jedno, a zatem definiuje także stany wzbudzone (w praktyce bardzo trudno uzyskać takie rozwiązania).

Operator \hat{T} jest złożony z członów generujących kolejno coraz wyższe wzbudzenia,

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n, \quad (2.17)$$

gdzie indeks dolny n w ostatnim członie sumy w ogólności nie jest ograniczony; dopiero kiedy operator \hat{T} działa na konkretny układ, jego krotność jest ograniczana przez liczbę elektronów tego układu. Poszczególne elementy operatora klasterowego są tak skonstruowane, aby wygenerować konfigurację o odpowiednim poziomie wzbudzenia:

$$\hat{T}_n = \left(\frac{1}{n!}\right)^2 \sum_{ab\dots} \sum_{ij\dots} t_{ij\dots}^{ab\dots} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \dots \hat{j} \hat{i}. \quad (2.18)$$

Na przykład operator \hat{T}_2 tworzy konfiguracje dwukrotnie wzbudzone, w których dwa elektrony zostają przeniesione ze spinorbitali zajętych na spinorbitale wirtualne. Wzór 2.18 zawiera operatory kreacji-anihilacji (operatorów tych jest zawsze dwa razy tyle, ile wynosi krotność operatora) oraz elementy $t_{ij\dots}^{ab\dots}$, tzw. amplitudy, które pełnią funkcję współczynników poprzedzających konfiguracje wzbudzone wytworzone przez operatory kreacji-anihilacji.

W celu wyprowadzenia równań, które pozwolą wyznaczyć funkcję falową oraz energię, wyjdźmy od równania Schrödingera, w którym operator Hamiltona został wyrażony w porządku normalnym:

$$\hat{H}_N |\Psi\rangle = \Delta E |\Psi\rangle. \quad (2.19)$$

Uwzględniając zależność 2.16

$$\hat{H}_N e^{\hat{T}} |\phi_0\rangle = \Delta E e^{\hat{T}} |\phi_0\rangle \quad (2.20)$$

i mnożąc lewostronnie przez $e^{-\hat{T}}$ otrzymujemy

$$e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}} |\phi_0\rangle = \Delta E |\phi_0\rangle. \quad (2.21)$$

Następnym krokiem będzie przekształcenie wyrażenia $e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}}$ do bardziej użytecznej z praktycznego punktu widzenia postaci. W tym celu wykorzystamy wzory na rozwinięcie w szereg Taylora,

$$e^A = 1 + A + \frac{1}{2!} A^2 + \dots + \frac{1}{n!} A^n \quad (2.22)$$

$$e^{-A} = 1 - A + \frac{1}{2!} A^2 + \dots - \frac{1}{(2n-1)!} A^{2n-1} + \frac{1}{(2n)!} A^{2n}. \quad (2.23)$$

Po dokonaniu niezbędnych przekształceń algebraicznych i wykorzystaniu zapisu komutatorowego dostaniemy następującą postać:

$$e^{-\hat{T}}\hat{H}_Ne^{\hat{T}} = \hat{H}_N + [\hat{H}_N, \hat{T}] + \frac{1}{2!}[[\hat{H}_N, \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{3!}[[[\hat{H}_N, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{4!}[[[[\hat{H}_N, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}]. \quad (2.24)$$

Następnie wykorzystamy ogólne rozważanie dotyczące wartości wyrażenia typu $[\hat{H}_N, \hat{A}]$, gdzie \hat{A} jest operatorem zawierającym parzystą liczbę operatorów kreacji (a więc takim, jak elementy T_n operatora klasterowego). Do obu elementów komutatora

$$[\hat{H}_N, \hat{A}] = \hat{H}_N\hat{A} - \hat{A}\hat{H}_N \quad (2.25)$$

stosujemy twierdzenie Wicka, dostając wyrazy bez kontrakcji, z jedną kontrakcją, z dwoma, itd. W przypadku wyrażenia $\hat{H}_N\hat{A}$ nie możemy o żadnym elemencie z góry powiedzieć, czy będzie on zerowy. Jednak dla wyrażenia $\hat{A}\hat{H}_N$ łatwo zauważyć, iż wszystkie wyrazy skontraktowane będą się zerować, gdyż operator \hat{A} z definicji składa się tylko z kreatorów. W związku z tym pozostają nam wyłącznie wyrazy niezwiązane. Z drugiej strony w obrębie wyrazów otrzymanych z iloczynu $\hat{H}_N\hat{A}$ mamy te same wyrazy niezwiązane, a więc w całym komutatorze wyrazy niezwiązane znikają, a pozostają wyłącznie elementy skontraktowane, tzw. wyrazy związane. Wyrazy te będziemy oznaczać dolnym indeksem c (ang. connected). Otrzymujemy więc następującą postać równania

$$(\hat{H}_Ne^{\hat{T}})_c|\phi_0\rangle = \Delta E|\phi_0\rangle, \quad (2.26)$$

z którego już bardzo łatwo wyprowadzić końcowe zależności. Aby dostać wyrażenie determinujące operator klasterowy (czyli wartości jego amplitud), należy zrzutować lewostronnie równanie 2.26 na konfigurację wzbudzone:

$$\langle\phi_{ij\dots}^{ab\dots}|(\hat{H}_Ne^{\hat{T}})_c|\phi_0\rangle = \Delta E\langle\phi_{ij\dots}^{ab\dots}|\phi_0\rangle = 0 \quad (2.27)$$

Doprowadzi to do powstania szeregu równań - będzie ich tyle, ile wynosi krotność operatora klasterowego. Poszczególne równania określamy często literami pochodzącymi od angielskich słów oznaczających krotność konfiguracji, na które rzutujemy: S (ang. single) - jednokrotne, D (ang. double) - dwukrotne, itd. Aby wyznaczyć energię w metodzie CC posłużymy się równaniem powstałym po zrzutowaniu wyrażenia 2.26 na ϕ_0 :

$$\langle\phi_0|(\hat{H}_Ne^{\hat{T}})_c|\phi_0\rangle = \Delta E. \quad (2.28)$$

2.3.3 Warianty metody sprzężonych klasterów.

Zastosowanie operatora klasterowego w pełnej postaci (2.17), to znaczy uwzględniającego wszystkie człony mające sens dla danego układu molekularnego, da nam wynik równoważny pełnej metodzie mieszania konfiguracji. Takie obliczenia są jednak w praktyce niemożliwe do przeprowadzenia ze względu na zbyt dużą kosztowność. Nie istnieją jeszcze obecnie programy komputerowe, które prowadziłyby obliczenia w oparciu o metodę sprzężonych klasterów z operatorem klasterowym uwzględniającym w rozwinięciu klasterowym człony wyższe niż \hat{T}_5 . W związku z tym konieczne staje się poszukiwanie modeli przybliżonych, które dadzą nam energię gorszą niż metoda FCI, lecz o nieporównywalnie krótszym czasie obliczeń. Pierwszym przybliżeniem, jakie możemy zastosować, jest ograniczenie operatora klasterowego do pewnych członów rozwinięcia, czyli tzw. obcięcie operatora \hat{T} w pewnym miejscu, na wzbudzeniach o określonej krotności. W ten sposób powstają tzw. metody pełne. Metoda CCSD [10] (ang. CC Singles and Doubles) zakłada postać operatora

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2, \quad (2.29)$$

czyli ograniczenie go do wzbudzeń jednokrotnych i dwukrotnych. Analogicznie metoda CCSDT [11–14] (ang. CC Singles, Doubles and Triples) implikuje postać operatora

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3. \quad (2.30)$$

Obie metody posiadają implementacje komputerowe umożliwiające prowadzenie obliczeń zarówno dla stanów zamkniętopowłokowych, jak i otwartopowłokowych. Kolejne modele metody CC, CCSDTQ [15] (ang. CC Singles, Doubles, Triples and Quadruples) i CCSDTQP [16] (ang. CC Singles, Doubles, Triples, Quadruples and Pentuples) posiadają efektywne implementacje komputerowe wykonane tylko dla stanów zamkniętopowłokowych. Omawiając powyżej metody CCSDTQ i CCSDTQP celowo użyłem sformułowania 'efektywne implementacje', gdyż istnieją programy wykonane przez Hiratę w oparciu o stworzony przez niego program, tzw. TCE (ang. Tensor Contraction Engine), tworzący kody komputerowe [17], między innymi kody wykonujące obliczenia CC. Posługując się tym programem można wytworzyć kody nie tylko dla układów zamkniętopowłokowych, ale także dla układów otwartopowłokowych. Takie obliczenia prezentuje Hirata dla rodnika CH rozważając metody CC i EOMCC uwzględniające wzbudzenia do czterokrotnych włącznie [18].

Biorąc pod uwagę trudność tworzenia kodu komputerowego dla bardziej zaawansowanych metod, waga tego programu jest nie do przecenienia. Posiada on jednak pewną wadę, a mianowicie wytworzone w ten automatyczny sposób kody komputerowe ustępują tworzonym 'ręcznie' programom pod względem szybkości (nawet kilkakrotnie) i wykorzystania pamięci RAM komputera.

Oprócz metod pełnych istnieje znacznie od nich liczniejsza grupa metod przybliżonych. Ogólna idea tworzenia tego typu metod polega na włączeniu operatora klasterowego w postaci pełnej tylko do określonego poziomu wzbudzeń, a następnie dodaniu pewnych wyrażzeń, które w stopniu przybliżonym uwzględniają nam wzbudzenia wyższe (przeważnie są to wzbudzenia o jeden poziom wyższe, ale nie jest to zasadą). Efektem, który twórcy tego typu metod starają się osiągnąć, jest jak największe zminimalizowanie wysiłku obliczeniowego przy jednoczesnej jak najmniejszej stracie jakości obliczanych wielkości. Najliczniejsza grupa metod bazuje na przybliżaniu postaci operatora \hat{T}_3 , jak na przykład metoda CCSD(T) [19–22], CCSDT-1 [23], CCSDT-2 [24], CCSDT-3 [24]. Istnieje również inna grupa metod, gdzie powyższa zasada nie musi obowiązywać, jak na przykład metoda CCD [25], gdzie operatorem klasterowym jest tylko człon \hat{T}_2 .

2.4 Metoda sprzężonych klasterów w zastosowaniu do stanów otwartopowłokowych.

Aby możliwe było stosowanie metody sprzężonych klasterów do obliczeń, w których odpowiadające sobie spinorbitale typu α i β mają różną postać części przestrzennej, musimy porzucić pewne bardzo wygodne założenie stosowane w przypadku układów zamkniętopowłokowych. Jest to założenie wynikające z faktu, że orbitale w przypadku tego typu układów są parami identyczne. Implikuje to pewnego rodzaju symetrię związaną ze spinem i prowadzi do znacznej redukcji liczby niewiadomych, które muszą być wyznaczone. Oczywiście wiąże się to również z redukcją czasu obliczeń oraz z dużo prostszą postacią kodu komputerowego dotyczącego układów zamkniętopowłokowych. Z tego względu większość pierwszych implementacji nowych metod to wersje przeznaczone wyłącznie dla układów zamkniętopowłokowych, czyli programy o ograniczonej stosowalności.

W ogólnym sformułowaniu metody CC we wzorze 2.18 odpowiednie sumowania

przebiegają po wszystkich spinorbitalach zajętych (oznaczymy ich ilość jako $N_o^{\alpha+\beta}$) i wszystkich spinorbitalach wirtualnych ($N_v^{\alpha+\beta}$). Wzór możemy przepisać zmieniając go w taki sposób, aby sumowania przebiegały po określonym typie spinorbitali, α lub β (oznaczymy te liczby jako N^α i N^β pomijając indeksy o i v, ponieważ zakładamy, że sumowanie po indeksach a,b... dotyczy orbitali wirtualnych, a po indeksach i,j... orbitali zajętych). Przedstawię to na przykładzie operatora T_2 , wprowadzając dla uproszczenia zapisu oznaczenia: $O_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab} \hat{a}^i \hat{b}^j \hat{i} \hat{j}$ oraz $\sum_x^{N^\alpha} = S_x^\alpha$.

$$\begin{aligned}
\hat{T}_2 = & \frac{1}{4} \sum_{ab}^{N_v^{\alpha+\beta}} \sum_{ij}^{N_o^{\alpha+\beta}} O_{ij}^{ab} = \frac{1}{4} (S_a^\alpha S_b^\alpha S_i^\alpha S_j^\beta O_{ij}^{ab} + S_a^\alpha S_b^\alpha S_i^\beta S_j^\alpha O_{ij}^{ab} + S_a^\alpha S_b^\alpha S_i^\beta S_j^\beta O_{ij}^{ab} \\
& + S_a^\alpha S_b^\beta S_i^\alpha S_j^\alpha O_{ij}^{ab} + S_a^\alpha S_b^\beta S_i^\alpha S_j^\beta O_{ij}^{ab} + S_a^\alpha S_b^\beta S_i^\beta S_j^\alpha O_{ij}^{ab} + S_a^\alpha S_b^\beta S_i^\beta S_j^\beta O_{ij}^{ab} \\
& + S_a^\beta S_b^\alpha S_i^\alpha S_j^\alpha O_{ij}^{ab} + S_a^\beta S_b^\alpha S_i^\alpha S_j^\beta O_{ij}^{ab} + S_a^\beta S_b^\alpha S_i^\beta S_j^\alpha O_{ij}^{ab} + S_a^\beta S_b^\alpha S_i^\beta S_j^\beta O_{ij}^{ab} \\
& + S_a^\beta S_b^\beta S_i^\alpha S_j^\alpha O_{ij}^{ab} + S_a^\beta S_b^\beta S_i^\alpha S_j^\beta O_{ij}^{ab} + S_a^\beta S_b^\beta S_i^\beta S_j^\alpha O_{ij}^{ab} + S_a^\beta S_b^\beta S_i^\beta S_j^\beta O_{ij}^{ab} \\
& + S_a^\beta S_b^\beta S_i^\alpha S_j^\alpha O_{ij}^{ab}). \tag{2.31}
\end{aligned}$$

Spośród tych 16 składników nie rozpatrujemy takich, które wiązałyby się ze zmianą ilości spinorbitali danego typu, czyli takich, w których po pierwsze sumowania po orbitalach zajętych nie są jednocześnie typu α i β , a po drugie sumowania po orbitalach wirtualnych nie są jednocześnie typu α i β . Innymi słowy, tego typu składniki operatora klasterowego zmieniałyby nam spin danego elektronu. Pozostają zatem następujące składniki:

$$\begin{aligned}
\hat{T}_2 = & \frac{1}{4} (S_a^\alpha S_b^\alpha S_i^\alpha S_j^\alpha O_{ij}^{ab} + S_a^\alpha S_b^\beta S_i^\alpha S_j^\beta O_{ij}^{ab} + S_a^\alpha S_b^\beta S_i^\beta S_j^\alpha O_{ij}^{ab} + S_a^\beta S_b^\alpha S_i^\alpha S_j^\beta O_{ij}^{ab} \\
& + S_a^\beta S_b^\alpha S_i^\beta S_j^\alpha O_{ij}^{ab} + S_a^\beta S_b^\beta S_i^\beta S_j^\beta O_{ij}^{ab}). \tag{2.32}
\end{aligned}$$

Cztery ze składników, te, w których występują po dwa sumowania typu α i β , dają identyczną wartość. W pozostałych dwóch składnikach, gdzie mamy sumowania po tym samym rodzaju spinorbitali, możemy wykorzystać fakt, że sumując po całym przebiegu spinorbitali liczylibyśmy czterokrotnie te same amplitudy, oraz że indeksy a, b (oraz i, j) nie mogą być takie same. Ostatecznie dostaniemy:

$$\hat{T}_2 = \sum_{a < b}^{N_v^\alpha} \sum_{i < j}^{N_o^\alpha} O_{ij}^{ab} + \sum_{a < b}^{N_v^\beta} \sum_{i < j}^{N_o^\beta} O_{ij}^{ab} + \sum_a^{N_v^\alpha} \sum_b^{N_v^\beta} \sum_i^{N_o^\alpha} \sum_j^{N_o^\beta} O_{ij}^{ab}. \tag{2.33}$$

Analogiczne rozumowanie możemy przeprowadzić dla wszystkich składników operatora klasterowego. Zatem pełna postać operatora klasterowego w metodzie CCSDT,

niezbędna przy wyprowadzeniu równań dla ujęcia otwartopowłokowego, to:

$$\begin{aligned}
\hat{T}^{CCSDT} = & \sum_a^{N_v^\alpha} \sum_i^{N_o^\alpha} O_i^a + \sum_a^{N_v^\beta} \sum_i^{N_o^\beta} O_i^a + \sum_{a<b}^{N_v^\alpha} \sum_{i<j}^{N_o^\alpha} O_{ij}^{ab} + \sum_{a<b}^{N_v^\beta} \sum_{i<j}^{N_o^\beta} O_{ij}^{ab} + \sum_a^{N_v^\alpha} \sum_b^{N_v^\beta} \sum_i^{N_o^\alpha} \sum_j^{N_o^\beta} O_{ij}^{ab} \\
& + \sum_{a<b<c}^{N_v^\alpha} \sum_{i<j<k}^{N_o^\alpha} O_{ijk}^{abc} + \sum_{a<b<c}^{N_v^\beta} \sum_{i<j<k}^{N_o^\beta} O_{ijk}^{abc} + \sum_{a<b}^{N_v^\alpha} \sum_c^{N_v^\beta} \sum_{i<j}^{N_o^\alpha} \sum_k^{N_o^\beta} O_{ijk}^{abc} \\
& + \sum_{a<b}^{N_v^\beta} \sum_c^{N_v^\alpha} \sum_{i<j}^{N_o^\beta} \sum_k^{N_o^\alpha} O_{ijk}^{abc}. \tag{2.34}
\end{aligned}$$

W przypadku podejścia dla stanów zamkniętopowłokowych spośród wszystkich wyszczególnionych powyżej elementów operatora klasterowego zostają tylko trzy, a pozostałe bądź są identyczne z nimi, bądź dają się z nich wyprowadzić. W związku z tym w przypadku zamkniętopowłokowego CCSDT mamy trzy równania wyznaczające amplitudy klasterowe, a w wersji otwartopowłokowej mamy ich dziewięć. Postać tych równań opisuje zależność 2.27, a różnica polega na innym rodzaju konfiguracji wzbudzonych $\langle \phi_{ij}^{ab\dots} \rangle$. Jeżeli chcemy otrzymać amplitudy typu T_1^α , czyli takie, które wzbudzają elektron ze spinorbitalu zajętego typu α na spinorbital wirtualny typu α , musimy użyć konfiguracji wzbudzonych takiego właśnie typu, gdzie obsadzony jest spinorbital wirtualny typu α . Stosując to rozumowanie otrzymamy pozostałe równania definiujące wszystkie bloki spinowe operatora klasterowego.

Oprócz tego, że mamy więcej równań w podejściu otwartopowłokowym niż zamkniętopowłokowym, odpowiadające sobie równania nie są takie same. Każde równanie formalizmu otwartopowłokowego jest bardziej skomplikowane od jego odpowiednika zamkniętopowłokowego. Wynika to z tego, iż to drugie podejście zawiera równania, przy wyprowadzaniu których wykorzystano fakt, iż pewne wyrażenia różniące się rodzajem spinu są takie same. W podejściu otwartopowłokowym mają one już inną wartość i musimy każde z nich obliczać osobno. Przedstawię to zagadnienie na przykładzie wkładu do równania D, wynoszącego

$$t_{ij}^{ab} = \dots + 2 \sum_{em} t_{im}^{ae} \langle mb|ej \rangle + \dots \tag{2.35}$$

W powyższym wyrażeniu wykorzystujemy fakt, że bez względu na to, czy indeksy e, m przebiegają po spinorbitalach typu α , czy β , wartość wkładu będzie taka sama. Nie jest tak jednak w ujęciu otwartopowłokowym i musimy tu osobno rozważać oba wkłady:

$$t_{ij}^{ab} = \dots + \sum_{em} t_{im}^{ae} \langle mb|ej \rangle + \sum_{\bar{e}\bar{m}} t_{i\bar{m}}^{a\bar{e}} \langle \bar{m}b|\bar{e}j \rangle + \dots, \tag{2.36}$$

gdzie kreską nad indeksem oznaczone są spinorbitale typu β .

Ta komplikacja problemu w przypadku kodu otwartopowłokowego jest tym większa, im bardziej zaawansowana jest metoda, co jest związane z rosnącą ilością kombinacji spinów wraz z przechodzeniem do członów operatora klasterowego o coraz wyższych krotnościach.

Rozdział 3

Metoda EOM

3.1 Stany wzbudzone w teorii sprzężonych klasterów

W charakterze wprowadzenia do metody EOM chciałbym przedstawić niniejszy podrozdział, dotyczący tych obszarów teorii CC, które odbiegają od głównego nurtu tematycznego mojej pracy.

Wszystkie zawarte w tej pracy dane związane z metodą CC odnoszą się do ujęcia jednoreferencyjnego tej metody, czyli takiego podejścia, gdzie operatory działają na pojedynczą funkcję wyznacznikową. Oprócz tego istnieją wieloreferencyjne sformułowania metody CC - MRCC (ang. Multireference CC) [26–29], w oparciu o które również możliwe jest badanie struktury elektronowej stanów wzbudzonych.

Cechą charakterystyczną metod wieloreferencyjnych jest to, że rozwiązanie równania Schrödingera z pełnym hamiltonianem sprowadza się do rozwiązania równania własnego dla tzw. hamiltonianu efektywnego H^{eff} :

$$H^{eff}\Psi_k^0 = E_k\Psi_k^0, \quad (3.1)$$

gdzie Ψ_k^0 jest tzw. funkcją modelową, ograniczoną do przestrzeni modelowej (o małych wymiarach), natomiast E_k jest dokładną wartością własną dla stanu k .

Należy wyróżnić dwa główne sformułowania metody MRCC. Pierwsze z nich to stanowo uniwersalna metoda CC, oznaczana skrótem SUCC (ang. State-Universal CC), zwana także sformułowaniem w przestrzeni Hilberta [30–34]. Metoda została

wykorzystana w obliczeniach dotyczących stanów wzbudzonych niewielkich układów molekularnych [35–41].

Innym sposobem wieloreferencyjnego podejścia w metodzie sprzężonych klasterów jest walencyjnie uniwersalna metoda CC (ang. Valence-Universal CC), zwana także sformułowaniem w przestrzeni Focka [27, 42–47]. Ten wariant jest w znacznie szerszym użyciu niż SUCC [48–55].

Podejścia SUCC i VUCC różnią się definicją operatora falowego Ω , przeprowadzającego funkcję modelową w funkcję dokładną:

$$\Psi_k = \Omega \Psi_k^0. \quad (3.2)$$

W przypadku metody SUCC $\Omega = \sum_n \Omega_n$, tzn. jest zdefiniowane unikatowo dla każdego wyznacznika referencyjnego, natomiast w ujęciu walencyjnie uniwersalnym Ω jest zdefiniowane uniwersalnie dla wszystkich wyznaczników napinających przestrzeń modelową.

Problemem występującym w metodach VUCC są tzw. stany intruderowe oraz wielokrotność rozwiązań. Remedium na tego typu niedogodności okazała się być stworzona przez Meissnera modyfikacja metody VUCC [56], bazująca na formalizmie hamiltonianu pośredniego [54, 55, 57–61], tzw. IH-FS-CC (ang. Intermediate Hamiltonian Fock-Space CC).

3.2 Ogólne sformułowanie metody równania ruchu.

Metoda EOM (ang. Equation of Motion) wzięła swą nazwę od równania ruchu operatora wyprowadzonego przez Heisenberga:

$$i\hbar \frac{d\hat{A}(t)}{dt} = [\hat{H}, \hat{A}(t)], \quad (3.3)$$

gdzie \hat{H} jest operatorem energii. Przykład zastosowania metody EOM podał Rowe [62], który zastosował ją do problemu oscylatora harmonicznego.

Pierwsze sformułowanie metody EOM bazującej na równaniach metody sprzężonych klasterów (EOMCC) pochodzi od Sekino i Bartletta [63].

Metoda równania ruchu ma za zadanie znalezienie funkcji falowych stanów wzbudzonych i energii przejść elektronowych. Będziemy szukać więc równania

definiującego stany wzbudzone, w którym znajdą się dwa operatory - nazwijmy je na tym etapie rozważań \hat{A} i \hat{B} . Nie definiując ich postaci założymy jedynie, że będą one ze sobą komutowały. Operator \hat{A} to operator tworzący nam funkcję stanu podstawowego (Ψ_g) z innej funkcji, stanowiącej stan odniesienia (ϕ_0):

$$\hat{A}|\phi_0\rangle = |\Psi_g\rangle. \quad (3.4)$$

\hat{B} jest to operator, który działając na funkcję stanu podstawowego wytworzy funkcje stanów wzbudzonych:

$$\hat{B}_k|\Psi_g\rangle = |\Psi_k\rangle. \quad (3.5)$$

Ponieważ operator ten tworzy większą niż jedna ilość funkcji stanu wzbudzonego, jest ona zaopatrzona w indeks dolny k, numerujący stany wzbudzone. Zatem równanie 3.5 to w rzeczywistości k równań definiujących k stanów wzbudzonych.

Zapiszmy następnie równanie Schrödingera dla stanu podstawowego

$$\hat{H}|\Psi_g\rangle = E_g|\Psi_g\rangle \quad (3.6)$$

i dla stanów wzbudzonych

$$\hat{H}|\Psi_k\rangle = E_k|\Psi_k\rangle. \quad (3.7)$$

Po uwzględnieniu sposobu tworzenia funkcji falowej stanów wzbudzonych (3.5), równanie 3.7 przybiera postać

$$\hat{H}\hat{B}_k|\Psi_g\rangle = E_k\hat{B}_k|\Psi_g\rangle. \quad (3.8)$$

Następnie przemnożymy równanie 3.6 z lewej strony przez \hat{B}_k i odejmiemy od równania 3.8, dostając

$$[\hat{H}, \hat{B}_k]|\Psi_g\rangle = \omega_k\hat{B}_k|\Psi_g\rangle, \quad (3.9)$$

gdzie $\omega_k = E_k - E_g$ jest różnicą pomiędzy energiami k-tego stanu wzbudzonego i stanu podstawowego. W powyższym równaniu możemy jeszcze wykorzystać zależność 3.4 otrzymując

$$[\hat{H}, \hat{B}_k]\hat{A}|\phi_0\rangle = \omega_k\hat{B}_k\hat{A}|\phi_0\rangle. \quad (3.10)$$

Na koniec dokonamy jeszcze jednego przekształcenia, co doprowadzi do postaci bardziej przydatnej w dalszych wykorzystaniach zależności opisującej metodę EOM. Będzie to lewostronne pomnożenie równania przez operator odwrotny do \hat{A} :

$$\hat{A}^{-1}[\hat{H}, \hat{B}_k]\hat{A}|\phi_0\rangle = \omega_k\hat{B}_k|\phi_0\rangle, \quad (3.11)$$

gdzie wykorzystałem fakt, iż oba operatory są przemienne, oraz własność operatora odwrotnego ($\hat{A}^{-1}\hat{A}\lambda = \lambda$, gdzie λ jest dowolnym elementem przestrzeni, w której działa operator \hat{A}). Oczywiście wykorzystanie tej własności nie narzuca metodzie EOM takiej postaci operatora \hat{A} , że musi on posiadać operator odwrotny. Dokonanie takiego przekształcenia wynika z faktu, że w dalszych wyprowadzeniach, dotyczących metody EOMCC, operatorem \hat{A} będzie operator, który ma taką własność.

Tak zdefiniowana metoda równania ruchu pozwoli nam rozwiązać problemy kwantowomechaniczne, w których oprócz znalezienia rozwiązania dla stanu podstawowego, chcemy również otrzymać rozwiązania dla stanów wzbudzonych.

3.3 Metoda EOMCC.

Metoda EOMCC jest schematem obliczeniowym, który powstanie, gdy przyjmiemy określone postaci operatorów \hat{A} i \hat{B}_k we wzorze 3.11. Operatorem tworzącym funkcję falową stanu podstawowego będzie operator klasterowy omówiony przy okazji wprowadzenia metody sprzężonych klasterów:

$$\hat{A} \equiv e^{\hat{T}}.$$

Operator \hat{B}_k będzie operatorem wzbudzeń analogicznym do operatora klasterowego, lecz wyrażonego nie eksponencjalnie, lecz liniowo:

$$\hat{B}_k \equiv \hat{R}(k).$$

Operator ten od tej pory będzie oznaczany literą R (od angielskiego słowa right - prawy), gdy będzie dotyczył problemu prawego wektora, a literą L (ang. left - lewy), gdy będziemy mówić o lewym wektorze. Indeks k pojawi się w nawiasie, gdyż operator będzie miał strukturę członową, i dolny indeks zostanie wykorzystany na oznaczenie poszczególnych członów operatora.

Jeżeli do równania 3.11 wstawimy tak zdefiniowane postaci operatorów, otrzymamy

$$e^{-\hat{T}}[\hat{H}, \hat{R}(k)]e^{\hat{T}}|\phi_0\rangle = \omega_k \hat{R}(k)|\phi_0\rangle. \quad (3.12)$$

Następnie w miejsce hamiltonianu wstawimy jego postać normalną, \hat{H}_N . Ponieważ

hamiltonian występuje w komutatorze, prawdziwa jest równość

$$[\hat{H}, \hat{R}(k)] = [\hat{H}_N, \hat{R}(k)]. \quad (3.13)$$

Łatwo to wykazać. Korzystając z zależności $\hat{H} = \hat{H}_N + E_0$, gdzie $E_0 = \langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_0 \rangle$ jest energią referencyjną, otrzymujemy

$$[\hat{H}, \hat{R}(k)] = [(\hat{H}_N + E_0), \hat{R}(k)] = \hat{H}_N \hat{R}(k) + E_0 \hat{R}(k) - \hat{R}(k) \hat{H}_N - \hat{R}(k) E_0 = \hat{H}_N \hat{R}(k) - \hat{R}(k) \hat{H}_N = [\hat{H}_N, \hat{R}(k)].$$

Wykorzystamy także przekształcenie

$$e^{-\hat{T}} [\hat{H}, \hat{R}(k)] e^{\hat{T}} = e^{-\hat{T}} (\hat{H} \hat{R}(k) - \hat{R}(k) \hat{H}) e^{\hat{T}} = e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} \hat{R}(k) - \hat{R}(k) e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} = \hat{\bar{H}} \hat{R}(k) - \hat{R}(k) \hat{\bar{H}} = [\hat{\bar{H}}, \hat{R}(k)].$$

W powyższym przekształceniu wykorzystałem fakt, iż operatory $e^{-\hat{T}}$ i $e^{\hat{T}}$ komutują z operatorem $\hat{R}(k)$. Wprowadziłem także oznaczenie $\hat{\bar{H}} = e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}}$. $\hat{\bar{H}}$ jest to tzw. hamiltonian transformowany przez podobieństwo. Wykorzystując obie powyższe zależności przeprowadzamy równanie 3.12 w

$$[\hat{\bar{H}}, \hat{R}(k)] |\phi_0\rangle = \omega_k \hat{R}(k) |\phi_0\rangle. \quad (3.14)$$

Następnie, korzystając z wyprowadzonej już wcześniej dla operatora \hat{T} zależności, eliminujemy człony niezwiązane z komutatora:

$$(\hat{\bar{H}} \hat{R}(k))_c |\phi_0\rangle = \omega_k \hat{R}(k) |\phi_0\rangle. \quad (3.15)$$

Postać równania 3.15 wskazuje, iż możemy przedstawić je w zapisie macierzowym

$$\bar{\mathbf{H}}_N \mathbf{R} = \omega \mathbf{R}. \quad (3.16)$$

Rozwiązanie tego zagadnienia własnego, w którym macierz $\bar{\mathbf{H}}_N$ stopnia k składa się z elementów hamiltonianu transformowanego przez podobieństwo, daje nam k wektorów własnych oraz k wartości własnych. Wartości własne to energie przejść elektronowych, wektory własne to wektory składające się z amplitud operatora $\hat{R}(k)$. Operator $\hat{R}(k)$ ma postać bardzo podobną do postaci operatora klasterowego

$$\hat{R}(k) = \hat{R}_0(k) + \hat{R}_1(k) + \hat{R}_2(k) + \cdots + \hat{R}_n(k), \quad (3.17)$$

przy czym poszczególne człony są zdefiniowane identycznie jak człony operatora klasterowego (wzór 2.18). Jediną różnicą w tych dwóch operatorach jest element $\hat{R}_0(k)$, którym jest liczba stanowiąca współczynnik stojący przed konfiguracją referencyjną. Gdy wyznaczamy energię wzbudzenia, znajomość wartości elementu $\hat{R}_0(k)$ nie jest potrzebna, gdyż energia wzbudzenia nie zależy od niego. W przypadku, gdy do obliczenia innej wielkości potrzebujemy tej informacji, $\hat{R}_0(k)$ możemy wyliczyć z następującej zależności:

$$\hat{R}_0(k) = \frac{\langle \phi_0 | (\hat{H} \hat{R}(k))_c | \phi_0 \rangle}{\omega_k}, \quad (3.18)$$

powstajej przez zrzutowanie równania 3.15 na wektor $\langle \phi_0 |$.

3.4 Równania metody EOMCCSDT.

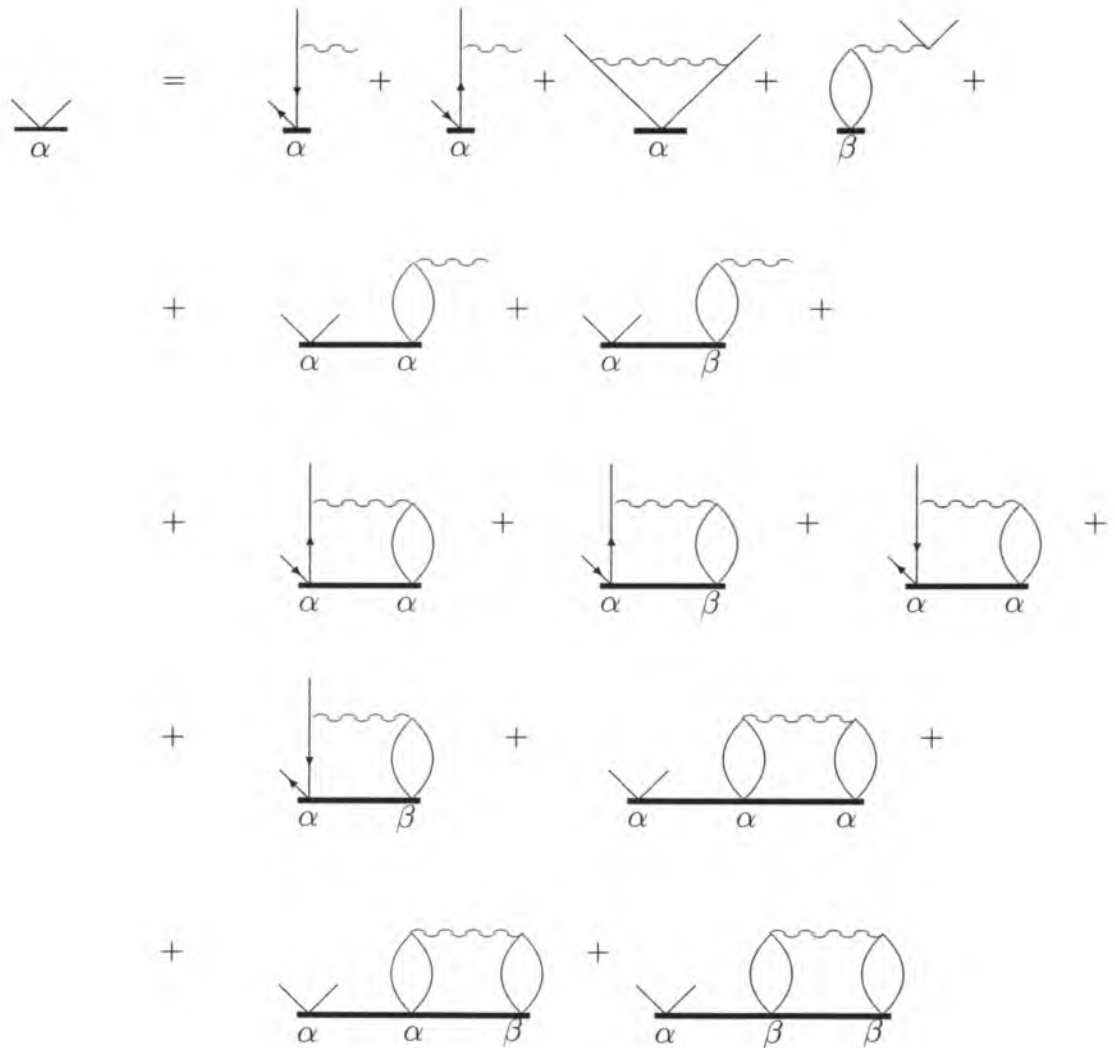
Przy przedstawieniu równań metody EOMCCSDT posłużę się często używanym do definiowania skomplikowanych równań formalizmem diagramatycznym [64–66].

Równania definiujące model metody EOMCC z kompletnym uwzględnieniem wzbudzeń trzykrotnych przedstawiają rysunki 1-5. Nie zostały tam zamieszczone te równania, które można otrzymać poprzez wymienienie każdego ze spinów na przeciwny. W ten sposób możemy otrzymać równanie S^β z równania S^α , równanie $D^{\beta\beta}$ z równania $D^{\alpha\alpha}$, równanie $T^{\beta\beta\beta}$ z równania $T^{\alpha\alpha\alpha}$ oraz równanie $T^{\alpha\beta\beta}$ z równania $T^{\alpha\alpha\beta}$. Pod każdym diagramem znajdują się oznaczenia rodzaju spinu, z jakim związana jest linia sumacyjna lub linia otwarta. We wszystkich diagramach należy rozważyć wszystkie możliwe permutacje indeksów związanych z liniami nierównoważnymi o tym samym spinie. Dla skrócenia zapisu w równaniu $T^{\alpha\alpha\beta}$ pod niektórymi diagramami znajduje się więcej niż jeden sposób przypisania spinów. Oznacza to, że należy uwzględnić w równaniu każdy taki diagram ze wszystkimi rozmieszczeniami spinów, które znajdują się pod nim.

Wszystkie występujące w równaniach elementy oznaczone linią falistą, to składniki macierzy hamiltonianu transformowanego przez podobieństwo. Ich definicje zamieściłem w Dodatku do niniejszej pracy. Ze względu na dużą liczbę elementów, definiowałem tylko te spośród nich, których nie można wyprowadzić z innych elementów poprzez zamianę spinów. W przypadku elementów, które mają nieparzystą liczbę linii anihilacji, występuje pewna analogia pomiędzy elementami

różniącymi się rodzajem indeksów opisujących pionową linię, np. $I_{ci}^{ab} - I_{ik}^{ja}$. Analogia ta polega na tym, że możemy otrzymać wszystkie diagramy definiujące drugi z tych elementów poprzez zamianę odpowiednich linii w diagramach. Z tego powodu w przypadku wszystkich elementów tego typu umieściłem tylko ich jeden typ.

Rysunek 1. Równania EOMCCSDT w formie diagramatycznej - równanie S^α .



Rysunek 2. Równania EOMCCSDT w formie diagramatycznej - równanie $D^{\alpha\alpha}$.

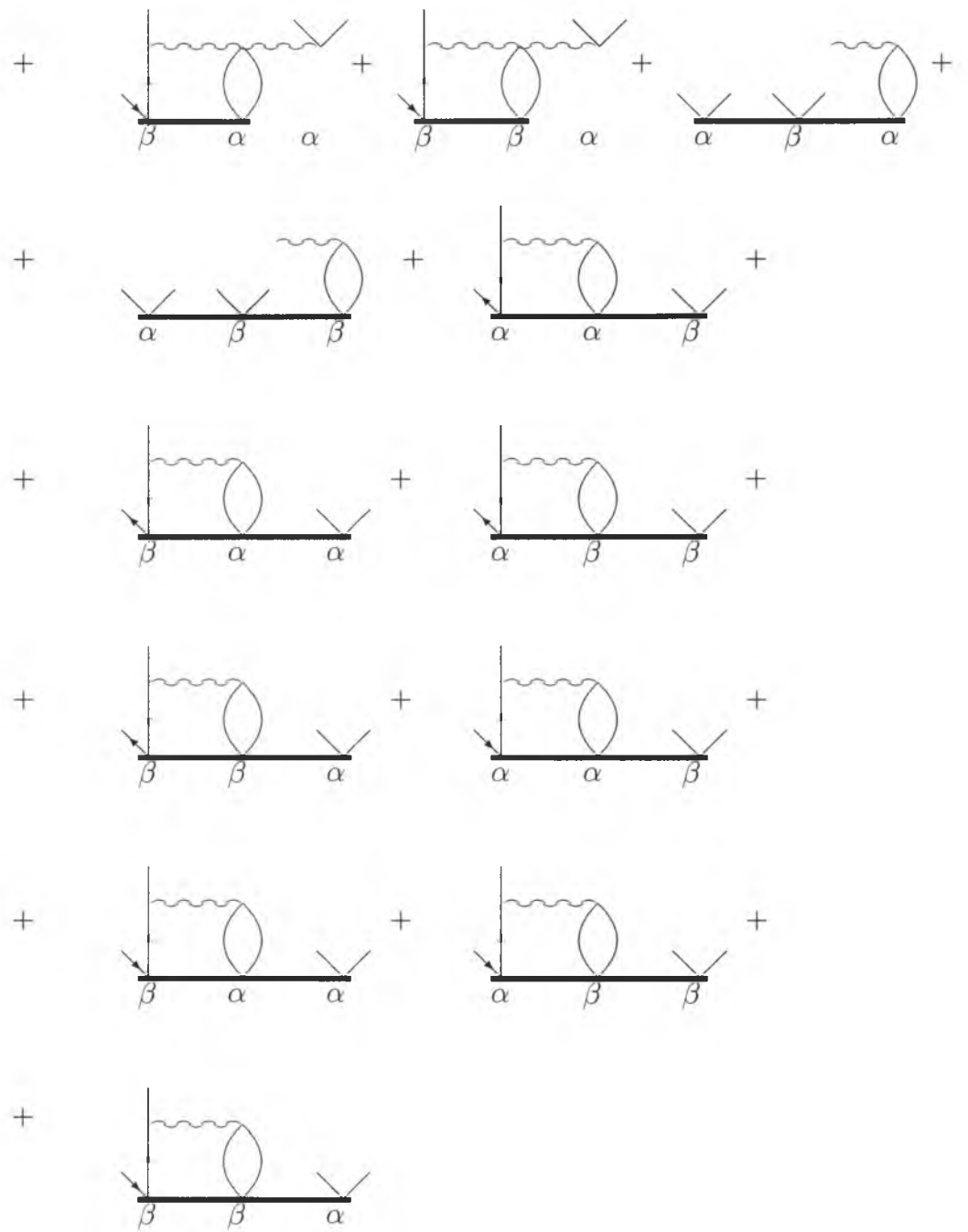
The diagrammatic equation for $D^{\alpha\alpha}$ is shown as follows:

$$\begin{aligned}
 & \text{Triangle diagram with two vertices labeled } \alpha \\
 = & \text{Four diagrams with wavy lines and vertices } \alpha \\
 & + \text{Three diagrams with loops and vertices } \beta, \alpha, \alpha \\
 & + \text{Three diagrams with wavy lines and vertices } \alpha, \alpha \\
 & + \text{Three diagrams with wavy lines and vertices } \alpha, \beta, \alpha \\
 & + \text{Three diagrams with wavy lines and vertices } \alpha, \alpha, \alpha \\
 & + \text{Two diagrams with wavy lines and vertices } \alpha, \beta, \alpha \\
 & + \text{One diagram with wavy lines and vertices } \alpha, \alpha, \beta
 \end{aligned}$$

Rysunek 3. Równania EOMCCSDT w formie diagramatycznej - równanie $D^{\alpha\beta}$.

The diagrammatic equation for $D^{\alpha\beta}$ is shown as follows:

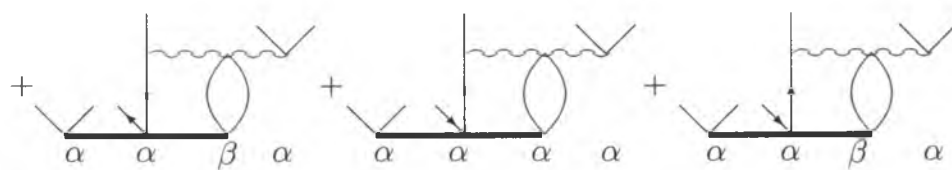
$$\begin{aligned}
 & \text{Triangle}(\alpha, \beta) = \\
 & \text{Term 1} + \text{Term 2} + \text{Term 3} + \text{Term 4} + \text{Term 5} + \\
 & \text{Term 6} + \text{Term 7} + \text{Term 8} + \text{Term 9} + \\
 & \text{Term 10} + \text{Term 11} + \text{Term 12} + \text{Term 13} + \\
 & \text{Term 14} + \text{Term 15} + \text{Term 16} + \text{Term 17} + \\
 & \text{Term 18} + \text{Term 19} + \text{Term 20} + \text{Term 21} + \\
 & \text{Term 22} + \text{Term 23} + \text{Term 24} + \text{Term 25} + \\
 & \text{Term 26} + \text{Term 27} + \text{Term 28} + \text{Term 29} + \text{Term 30}
 \end{aligned}$$



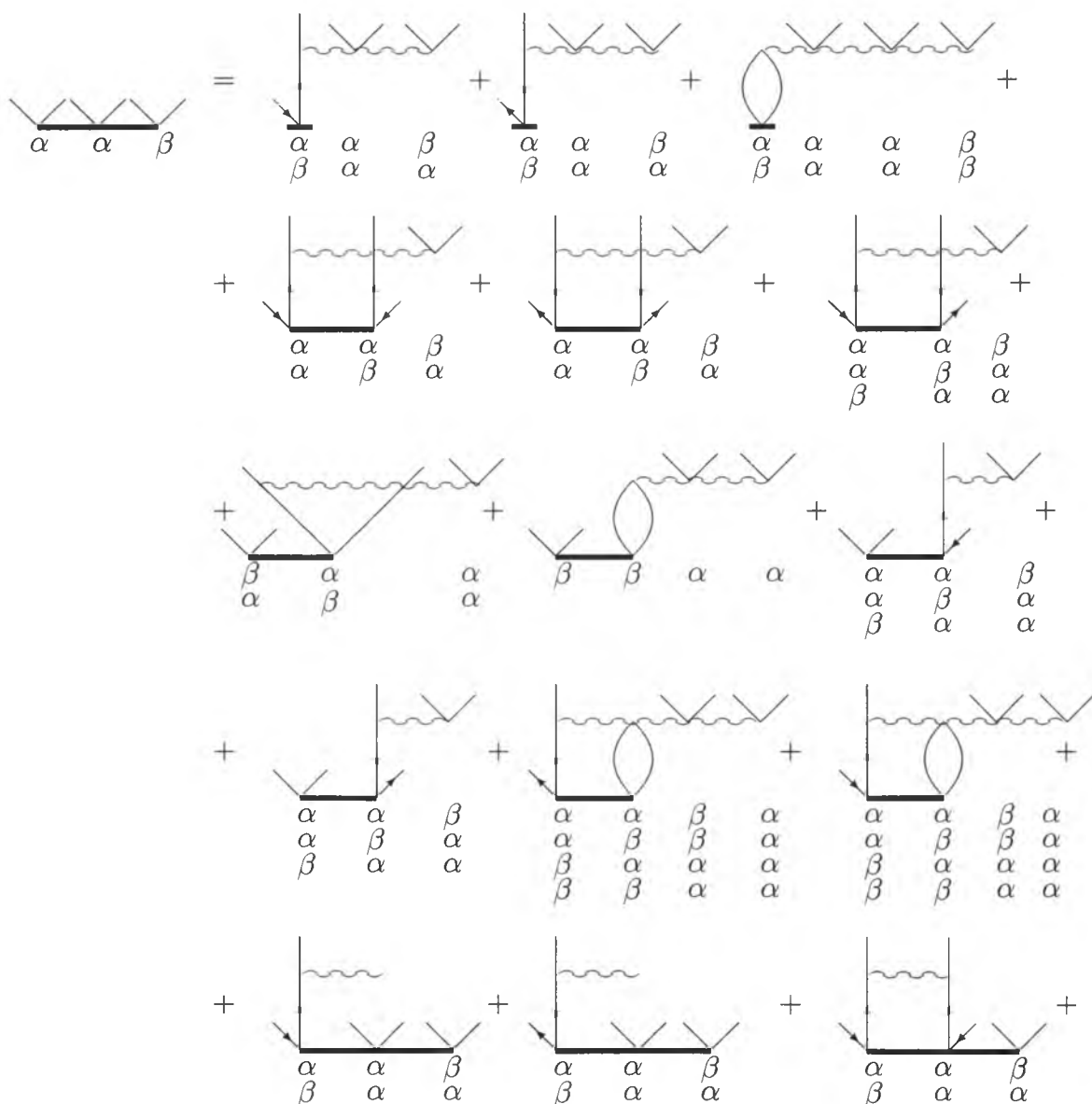
Rysunek 4. Równania EOMCCSDT w formie diagramatycznej - równanie $T^{\alpha\alpha\alpha}$.

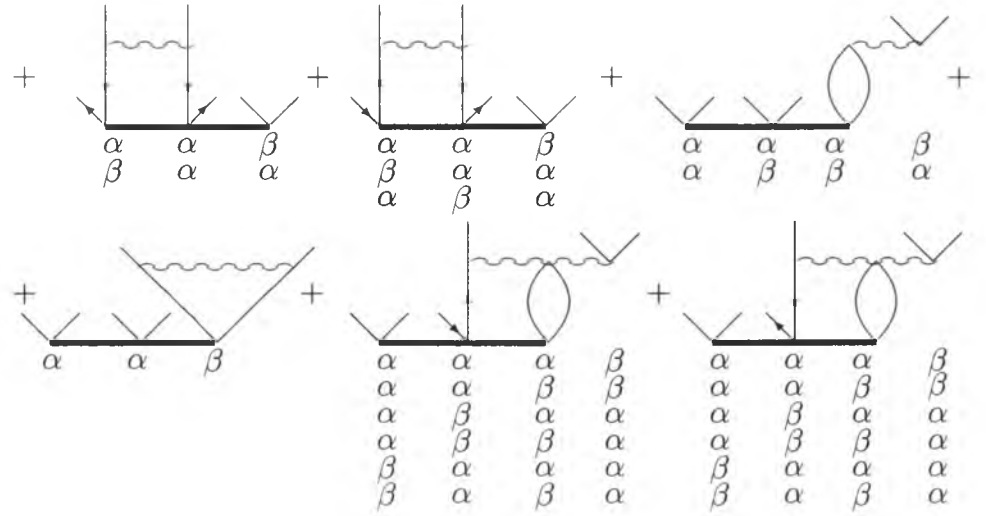
The diagrammatic equation for $T^{\alpha\alpha\alpha}$ is shown as follows:

$$\begin{aligned}
 & \text{Diagram with 3 external legs } \alpha \text{ and a thick line} \\
 = & \text{Diagram 1} + \text{Diagram 2} + \text{Diagram 3} + \text{Diagram 4} + \\
 & \text{Diagram 5} + \text{Diagram 6} + \text{Diagram 7} + \text{Diagram 8} + \\
 & \text{Diagram 9} + \text{Diagram 10} + \text{Diagram 11} + \text{Diagram 12} + \\
 & \text{Diagram 13} + \text{Diagram 14} + \text{Diagram 15} + \text{Diagram 16} + \\
 & \text{Diagram 17} + \text{Diagram 18} + \text{Diagram 19} + \text{Diagram 20} + \\
 & \text{Diagram 21} + \text{Diagram 22} + \text{Diagram 23} + \text{Diagram 24} + \\
 & \text{Diagram 25} + \text{Diagram 26} + \text{Diagram 27}
 \end{aligned}$$



Rysunek 5. Równania EOMCCSDT w formie diagramatycznej - równanie $T^{\alpha\alpha\beta}$.





3.5 Warianty metody EOMCC.

Operator wzbudzeń ma budowę członową, podobnie jak operator klasterowy. W związku z tym wszystko, co w paragrafie 2.3.3 zostało powiedziane na temat sposobów tworzenia wariantów metody CC, jest aktualne także dla metody EOMCC. Mamy zatem tzw. metody pełne, gdzie operator ma postać zawierającą człony generujące wzbudzenia do określonego poziomu. Najwcześniej zaimplementowana została metoda uwzględniająca wzbudzenia pojedyncze i podwójne - EOMCCSD [63]. Stan podstawowy jest tu wyznaczony za pomocą metody CCSD, gdzie operator klasterowy ma postać opisaną równaniem 2.29. Operator wzbudzeń ma analogiczną postać:

$$\hat{R}(k) = \hat{R}_0(k) + \hat{R}_1(k) + \hat{R}_2(k). \quad (3.19)$$

Istnieje także grupa metod przybliżonych, uwzględniająca operator \hat{R}_3 w sposób niepełny. Do najważniejszych z tej grupy metod należą dwa warianty iteracyjne, EOMCCSDT-1 [67, 68] i EOMCCSDT-3 [68]. Drugą z tych metod omówię szerzej, ponieważ jest ona używana w niniejszej pracy doktorskiej.

W metodzie EOMCCSDT-3 postać równań wyznaczających amplitudy pojedyncze i podwójne, zarówno dla operatora klasterowego, jak i operatora wzbudzeń,

jest taka sama jak w pełnej metodzie EOMCCSDT. Amplitudy T_3 są definiowane równaniem

$$\langle \phi_{ijk}^{abc} | (\hat{V}_N^1 \hat{T}_3)_c + (\hat{V}_N^2 e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2})_c | \phi_0 \rangle = 0, \quad (3.20)$$

a amplitudy R_3 wyznacza się z zależności

$$\langle \phi_{ijk}^{abc} | \hat{R}_3 | \phi_0 \rangle = \langle \phi_{ijk}^{abc} | \hat{V}_N^1 \hat{R}_3 + (e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} \hat{R}_1)_c + (e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} \hat{R}_2)_c | \phi_0 \rangle / \omega. \quad (3.21)$$

W dwóch powyższych definicjach \hat{V}_N^1 i \hat{V}_N^2 oznaczają odpowiednio wyrażoną w porządku normalnym część jedno- i dwuelektronową hamiltonianu, wynikającą z podziału Moellera-Plesseta, natomiast ω to energia przejścia elektronowego.

Istnieją także nieiteracyjne wersje metody EOM, uwzględniające wzbudzenia trzykrotne w sposób przybliżony - EOMCCSD(T) [67], EOMCCSD(\bar{T}) [68] i EOMCCSD(T') [68].

Należy w tym miejscu wspomnieć również o metodzie EOMCCSDt [69,70]. Przybliżenie polega tutaj na ograniczeniu ilości amplitud związanych ze wzbudzeniami trzykrotnymi poprzez wybór odpowiedniej przestrzeni aktywnej.

Jeszcze innym sposobem uniknięcia kosztów pełnej metody EOMCCSDT jest zastosowanie wariantów przybliżających operator T_3 w obliczeniach dla stanu podstawowego, podczas gdy operator R_3 ma postać taką, jak w pełnej metodzie EOMCCSDT [71].

W opracowanej i zaimplementowanej przeze mnie metodzie nie ma żadnych przybliżeń. Operator klasterowy ma postać określoną równaniem 2.30, a operator wzbudzeń:

$$\hat{R}(k) = \hat{R}_0(k) + \hat{R}_1(k) + \hat{R}_2(k) + \hat{R}_3(k). \quad (3.22)$$

Rozdział 4

Implementacja metody EOMCCSDT dla stanów otwartopowłokowych

4.1 Organizacja i charakterystyka programu

W wykonanym przeze mnie programie można wydzielić następujące podprogramy:

- Część wykonującą obliczenia dla stanu podstawowego. Po rozwiązaniu równań sprzężonych klasterów za pomocą metody iteracyjnej na dysku zostają zapisane wartości amplitud klasterowych oraz wartość energii korelacji. W przypadku, gdy użytkownik chce przerwać obliczenia po tym etapie, może zrobić to dzięki specjalnej opcji (użyteczne na przykład przy optymalizacji geometrii dla stanu podstawowego). Wprowadzona została również opcja związana z procedurą przyspieszającą zbieżność, dzięki której można regulować ilość zestawów amplitud z poprzednich iteracji, co wpływa na szybkość osiągnięcia zbieżności równań CC. Program posiada też bardzo ważną cechę, a mianowicie możliwość przeprowadzenia tzw. 'restartu', czyli wznowienia przerwanych obliczeń od ostatniej, wykonanej w całości iteracji. Wszystkie operacje mnożenia, których rząd procedury obliczeniowej wynosi n^8 , zostały zaprogramowane z wykorzystaniem reguł symetrii przestrzennej.
- Fragment wyznaczający wszystkie niesfaktoryzowane elementy hamiltonianu transformowanego przez podobieństwo. Aby nie obliczać tych samych el-

elementów wielokrotnie, część elementów \bar{H}_N pochodzi z ostatniej iteracji obliczeń CC dla stanu podstawowego. Wszystkie wyznaczone elementy \bar{H}_N zostają zapisane na dysku.

- Część obliczająca wektory startowe. Użytkownik ma możliwość ustalenia ilości wyznaczonych wektorów startowych dla każdej reprezentacji nieprzywiedlnej. W obrębie każdej reprezentacji nieprzywiedlnej o ich kolejności decyduje wartość związanej z danym wektorem wartości własnej. Wartości wektorów własnych zostają zapisane na dysku.
- Część realizująca diagonalizację macierzy hamiltonianu transformowanego przez podobieństwo, czyli miejsce, gdzie są wyznaczane energie przejść elektronowych. Podobnie, jak w części dotyczącej stanu podstawowego, wszystkie operacje mnożenia, których rząd procedury obliczeniowej wynosi n^8 , są zaprogramowane według reguł symetrii przestrzennej. W pierwszej kolejności są wyznaczane wszystkie energie wzbudzeń do stanów należących do pierwszej reprezentacji nieprzywiedlnej (jeżeli użytkownik zażądał obliczenia przynajmniej jednego stanu z tej reprezentacji nieprzywiedlnej), następnie z drugiej reprezentacji nieprzywiedlnej, i tak dalej, aż do obliczenia wszystkich żądanych energii przejść elektronowych. Obliczane i zapisywane są także energie całkowite stanów wzbudzonych, dzięki czemu możliwa jest optymalizacja geometrii i wyznaczanie częstości harmonicznym stanów wzbudzonych.

Omawiany program wykorzystuje całki jedno- i dwuelektronowe oraz wartości energii referencyjnej wyznaczone przez program ACES II [72], z którym jest on w pewnym stopniu zintegrowany. Program posiada możliwość wykorzystania obu rodzajów otwartopowłokowych funkcji referencyjnych, UHF i ROHF. Użytkownik ma do wyboru prowadzenie obliczeń CCSD, CCSDT-3 i CCSDT (oraz odpowiednich wariantów EOMCC).

4.2 Faktoryzacja

Zabieg faktoryzacji najogólniej możemy zdefiniować jako przeformułowanie obliczanych wyrażeń w taki sposób, aby skrócić czas potrzebny na obliczenie tych wyrażeń. Poniżej przybliżę to zagadnienie na trzech przykładach faktoryzacji, wykorzystanych w moim programie.

Pierwszym przykładem będzie rozważenie jednego z wkładów do równania T, czyli elementu $\langle \phi_{ijk}^{abc} | (\hat{H}_N e^{\hat{T}})_c | \phi_0 \rangle$. Niech tym wkładem będzie wyrażenie A:

$$t_{ijk}^{abc} = \sum_{mn} \sum_{ef} t_{ijm}^{abe} t_{nk}^{fc} v_{mn}^{ef} \quad (4.1)$$

(w tym paragrafie dla uproszczenia zapisu będę używał oznaczenia $v_{ef}^{mn} = \langle ef || mn \rangle$; pomijam także permutacje oraz znaki wyrażeń). Ten sam wkład możemy jednak obliczyć dwoma innymi sposobami (B i C):

$$t_{ijk}^{abc} = \sum_{em} t_{im}^{ae} \lambda_{ejk}^{mbc},$$

gdzie

$$\lambda_{ijc}^{abk} = \sum_{em} t_{ijm}^{abe} v_{ec}^{mk}, \quad (4.2)$$

oraz

$$t_{ijk}^{abc} = \sum_{em} t_{ijm}^{abe} \lambda_{ek}^{mc},$$

gdzie

$$\lambda_{bi}^{ja} = \sum_{em} t_{im}^{ae} v_{eb}^{mj}. \quad (4.3)$$

Można następnie zweryfikować efektywności tych sposobów oraz wyrażenia niesfaktoryzowanego posługując się pojęciem rzędu procedury obliczeniowej. Wielkość ta podaje nam dla danego wyrażenia liczbę operacji mnożenia jako funkcję liczby orbitali zajętych (n_o) i orbitali wirtualnych (n_v). Ma ono zatem postać $n_o^x n_v^y$ i wyraża, jak zmienia się czas obliczeń wraz ze zmianą liczby funkcji bazowych.

Rząd procedury obliczeniowej w przedstawionych trzech przypadkach wynosi:

$$\text{A: } \sum_{em} \sum_{ef} t_{ijm}^{abe} t_{nk}^{fc} v_{mn}^{ef} = n_v^5 n_o^5 = n_v^3 n_o^3 \cdot \mathbf{n}_v^2 \mathbf{n}_o^2$$

$$\text{B: } \sum_{em} t_{im}^{ae} \lambda_{ejk}^{mbc} = n_v^4 n_o^4 + n_v^4 n_o^4 = n_v^3 n_o^3 \cdot \mathbf{2n}_v \mathbf{n}_o$$

$$\text{C: } \sum_{em} t_{ijm}^{abe} \lambda_{ek}^{mc} = n_v^3 n_o^3 + n_v^4 n_o^4 = n_v^3 n_o^3 \cdot (\mathbf{1} + \mathbf{n}_v \mathbf{n}_o)$$

Łatwo można zauważyć (liczby pisane wytłuszczonym drukiem uwidaczniają różnicę), że najkorzystniejsze będzie obliczenie rozważanego wkładu do amplitud T_3 sposobem C. Z porównania wielkości rządów procedury obliczeniowej wynika, że ten sposób będzie prawie dwukrotnie efektywniejszy od faktoryzacji typu B oraz szybszy $n_o n_v$ razy od wyrażenia A.

Drugi z przykładów, które chciałbym w tym miejscu zaprezentować, dotyczy wkładu w równaniu R_3 , czyli jednego z elementów $\langle \phi_{ijk}^{abc} | (\hat{H}_N \hat{R}(k))_c | \phi_0 \rangle$. Jest to

$$r_{ijk}^{abc} = \sum_{ef} \sum_m r_{im}^{ef} I_{efjk}^{amjk}, \quad (4.4)$$

gdzie I_{bcjk}^{aide} jest czterociałowym elementem hamiltonianu transformowanego przez podobieństwo, zdefiniowanym jako

$$I_{bcjk}^{aide} = \sum_m t_{jkm}^{dea} v_{bc}^{mi}. \quad (4.5)$$

Rząd procedury obliczeniowej dla każdego z tych dwóch wyrażeń wynosi $n_v^5 n_o^4$. Możemy znacznie obniżyć tę wielkość, jeśli wkład ten obliczymy w dwóch etapach:

$$r_{ijk}^{abc} = \sum_m t_{mjk}^{abc} \lambda_i^m \quad \text{oraz} \quad \lambda_i^j = \sum_{ef} \sum_m r_{im}^{ef} v_{ef}^{jm}.$$

Dla tego drugiego sposobu obliczania wkładu rząd procedury obliczeniowej wynosi $n_v^2 n_o^3 + n_v^3 n_o^4$. Ponieważ jest to sposób szybszy o około n_v^2 razy, opłaca się go zastosować pomimo tego, że sfaktoryzowany wkład trzeba wyliczać w każdej iteracji.

Dzięki temu rodzajowi faktoryzacji uniknąłem konstrukcji wszystkich elementów czterociałowych \bar{H}_N . Częściowo zostały również sfaktoryzowane elementy trójciałowe. Korzyść z tego jest ogromna - rząd procedury obliczeniowej metody (za który uważa się rząd procedury obliczeniowej tego jej fragmentu, który jest najkosztowniejszy) wynosi $n_o^3 n_v^5$.

Ostatni przykład faktoryzacji, jaki chciałbym przedstawić, był stosowany przeze mnie w części kodu dotyczącej stanu podstawowego. Tym razem rozważmy dwa wkłady do równania D, czyli elementy $\langle \phi_{ij}^{ab} | (\hat{H}_N e^{\hat{T}})_c | \phi_0 \rangle$:

$$t_{ij}^{ab} = \sum_{em} t_{mi}^{ae} v_{ej}^{mb} + \sum_{em} t_m^a t_i^e v_{ej}^{mb}. \quad (4.6)$$

Możemy to wyrażenie przepisać jako

$$t_{ij}^{ab} = \sum_{em} \tau_{mi}^{ae} v_{ej}^{mb}$$

gdzie

$$\tau_{ij}^{ab} = t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b. \quad (4.7)$$

W przypadku tego rodzaju faktoryzacji unikamy dublowania obliczania wyrażeń o tym samym rzędzie procedury obliczeniowej, a więc zysk to prawie dwukrotne przyspieszenie tego fragmentu programu.

4.3 Zastosowanie reguł symetrii przestrzennej

Wykorzystanie reguł wynikających z teorii grup może wpłynąć na znaczne przyspieszenie obliczeń. Ten zysk jest tym większy, im wyższa jest symetria rozpatrywanego układu.

W przypadku części programu dotyczącej obliczeń CC dla stanu podstawowego wykorzystujemy regułę mówiącą, iż iloczyn reprezentacji nieprzywiedlnych spinorbitali odpowiadających indeksom danej amplitudy musi należeć do reprezentacji pełnosymetrycznej, aby amplituda nie musiała być równa zero. Na przykład dla amplitud t_{ij}^{ab} warunek ten przedstawia się jako

$$\Gamma_i \otimes \Gamma_j \otimes \Gamma_a \otimes \Gamma_b = A_1, \quad (4.8)$$

gdzie Γ_n oznacza reprezentację nieprzywiedlną, do której należy n-ty spinorbital. Zatem o wszystkich innych amplitudach, które warunkowi tego nie spełniają, wiemy, że są równe zero. Może się zdarzyć, że któraś z amplitud spełniających ten warunek jest równa bądź bliska zero, jednakże wtedy nie wynika to z teorii grup.

W przypadku rozwiązywania równań EOMCC i wyznaczania wektorów własnych powyższe równanie jest prawdziwe tylko w przypadku amplitud dotyczących stanów wzbudzonych należących do reprezentacji pełnosymetrycznej. Ogólną regułą dotyczącą tego problemu jest tu (na przykładzie elementów operatora $R_2(k)$):

$$\Gamma_i \otimes \Gamma_j \otimes \Gamma_a \otimes \Gamma_b = \Gamma_x^k, \quad (4.9)$$

gdzie Γ_x^k oznacza reprezentację nieprzywiedlną, do której należy k-ty stan wzbudzony. W przypadku amplitud związanych ze wzbudzeniami jedno- i trzykrotnymi sytuacja wygląda analogicznie - zawsze rozpatrujemy iloczyn reprezentacji nieprzywiedlnych do których należą wszystkie spinorbitale zajęte i wszystkie spinorbitale wirtualne zaangażowane we wzbudzenie generowane przez daną amplitudę.

Dzięki powyższym prawidłowościom możemy osiągnąć redukcję liczby amplitud, jakie musimy przetrzymywać na dysku. Zyskujemy także na czasie, jakiego wymagają procedury służące do odczytu i zapisu amplitud.

Drugim, o wiele istotniejszym zyskiem, jest redukcja liczby operacji mnożenia, jakie musimy wykonać w procesie rozwiązywania równań. Korzyść ta wynika z faktu, że nie wykonujemy tych operacji, których wynik jest równy zero i które oczywiście nie dają wkładu do obliczanej wartości.

W przypadku części realizującej diagonalizację macierzy hamiltonianu transformowanego przez podobieństwo kolejnym zyskiem jest ograniczenie ilości wektorów, które muszą być gromadzone w procesie iteracyjnym. Gdy korzystamy z symetrii, gromadzimy tylko wektory dotyczące stanów należących do tych samych reprezentacji nieprzywiedlnych.

4.4 Konstrukcja hamiltonianu transformowanego przez podobieństwo

Elementy macierzy \hat{H}_N możemy przedstawić za pomocą następującego wyrażenia:

$$\begin{aligned} \hat{H}_N &= e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}} = (\hat{H}_N e^{\hat{T}})_c = \hat{H}_N + [\hat{H}_N, \hat{T}] + \\ &+ \frac{1}{2} [[\hat{H}_N, \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{3!} [[[\hat{H}_N, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{4!} [[[[\hat{H}_N, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}]. \end{aligned}$$

W wielu miejscach podczas definiowania macierzy \hat{H}_N pojawia się podział na elementy I_k^n . Podział ten przebiega według tzw. ciałości elementu (indeks górny n), które to pojęcie można zdefiniować jako ilość par operatorów kreacji - anihilacji, które zawiera taki element. Indeks dolny k świadczy o tym, ile linii anihilacji zawiera dany element. Postać wszystkich elementów występujących w modelu EOMCCSDT została już opublikowana [65, 73, 74]. Z tych wzorów można z kolei wyprowadzić szczegółowe wyrażenia niezbędne przy programowaniu kodów dla stanów otwartopowłokowych. Aby pokazać stopień komplikacji tego problemu w tym przypadku, w tabeli 4.1 zamieściłem liczby poszczególnych rodzajów elementów I_k^n dla przypadku stanów zamknięto- i otwartopowłokowych.

Macierz \hat{H}_N możemy też przedstawić grupując jej elementy na bloki wyznaczone przez poziom wzbudzenia (S, D, T) i dokonując dodatkowego podziału każdego z tych bloków na grupy spinowe (S^α , S^β , $D^{\alpha\alpha}$, $D^{\beta\beta}$, $D^{\alpha\beta}$, $T^{\alpha\alpha\alpha}$, $T^{\beta\beta\beta}$, $T^{\alpha\alpha\beta}$ i $T^{\alpha\beta\beta}$). Macierz ta jest zamieszczona w tabeli 4.2, gdzie dla uproszczenia zapisu nie umieściłem pomiędzy wektorami oznaczenia operatora \hat{H}_N .

4.5 Wektory startowe

Problem wektorów startowych jest bardzo ważnym zagadnieniem w procesie iteracyjnej diagonalizacji macierzy \hat{H}_N . Od efektywności tej części programu po pier-

Tabela 4.1. Liczby elementów macierzy \bar{H}_n dla przypadku formalizmu zamknięto-
i otwartopowłokowego

| I_k^n | zamkniętop. | otwartop. |
|--------------|-------------|------------|
| I_1^1 | 2 | 4 |
| I_2^1 | 1 | 2 |
| I_1^2 | 2 | 8 |
| I_2^2 | 3 | 12 |
| I_3^2 | 2 | 8 |
| I_4^2 | 1 | 3 |
| I_1^3 | 2 | 12 |
| I_2^3 | 3 | 22 |
| I_3^3 | 2 | 16 |
| I_2^4 | 1 | 8 |
| I_3^4 | 2 | 24 |
| razem | 21 | 119 |

wsze zależy, czy uzyskamy rozwiązania dla wszystkich interesujących nas stanów wzbudzonych. Po drugie to, z jakiego wektora startujemy, wpływa na liczbę iteracji niezbędnych do osiągnięcia żądanej zbieżności, a zatem bezpośrednio przekłada się na czas obliczeń.

Pierwszą procedurą wyznaczającą wektory startowe w moim programie jest metoda CIS (ang. Configuration Interaction Singles). Jest to najbardziej uproszczony wariant metody mieszania konfiguracji, w którym uwzględnione są tylko wzbudzenia pojedyncze. Funkcja falowa ma tu postać

$$|\Psi\rangle = \hat{C}|\phi_0\rangle, \quad (4.10)$$

gdzie operator wyrażony w formalizmie drugiej kwantyzacji to

$$\hat{C} = 1 + \sum_{ai} c_i^a \hat{a}^+ \hat{i}. \quad (4.11)$$

Ponieważ mamy tu do czynienia z operatorem działającym liniowo, możemy - podob-

Tabela 4.2. Macierz \hat{H}_N podzielona na bloki spinowe

| | | | | | | | | |
|---|--|---|--|--|---|--|--|--|
| $\langle S^\alpha S^\alpha \rangle$ | $\langle S^\alpha S^\beta \rangle$ | $\langle S^\alpha D^{\alpha\alpha} \rangle$ | 0 | $\langle S^\alpha D^{\alpha\beta} \rangle$ | $\langle S^\alpha T^{\alpha\alpha\alpha} \rangle$ | 0 | $\langle S^\alpha T^{\alpha\alpha\beta} \rangle$ | $\langle S^\alpha T^{\alpha\beta\beta} \rangle$ |
| $\langle S^\beta S^\alpha \rangle$ | $\langle S^\beta S^\beta \rangle$ | 0 | $\langle S^\beta D^{\beta\beta} \rangle$ | $\langle S^\beta D^{\alpha\beta} \rangle$ | 0 | $\langle S^\beta T^{\beta\beta\beta} \rangle$ | $\langle S^\beta T^{\alpha\beta} \rangle$ | $\langle S^\beta T^{\alpha\beta\beta} \rangle$ |
| $\langle D^{\alpha\alpha} S^\alpha \rangle$ | $\langle D^{\alpha\alpha} S^\beta \rangle$ | $\langle D^{\alpha\alpha} D^{\alpha\alpha} \rangle$ | 0 | $\langle D^{\alpha\alpha} D^{\alpha\beta} \rangle$ | $\langle D^{\alpha\alpha} T^{\alpha\alpha\alpha} \rangle$ | 0 | $\langle D^{\alpha\alpha} T^{\alpha\alpha\beta} \rangle$ | 0 |
| $\langle D^{\beta\beta} S^\alpha \rangle$ | $\langle D^{\beta\beta} S^\beta \rangle$ | 0 | $\langle D^{\beta\beta} D^{\beta\beta} \rangle$ | $\langle D^{\beta\beta} D^{\alpha\beta} \rangle$ | 0 | $\langle D^{\beta\beta} T^{\beta\beta\beta} \rangle$ | 0 | $\langle D^{\beta\beta} T^{\alpha\beta\beta} \rangle$ |
| $\langle D^{\alpha\beta} S^\alpha \rangle$ | $\langle D^{\alpha\beta} S^\beta \rangle$ | $\langle D^{\alpha\beta} D^{\alpha\alpha} \rangle$ | $\langle D^{\alpha\beta} D^{\beta\beta} \rangle$ | $\langle D^{\alpha\beta} D^{\alpha\beta} \rangle$ | 0 | 0 | $\langle D^{\alpha\beta} T^{\alpha\alpha\beta} \rangle$ | $\langle D^{\alpha\beta} T^{\alpha\beta\beta} \rangle$ |
| $\langle T^{\alpha\alpha\alpha} S^\alpha \rangle$ | $\langle T^{\alpha\alpha\alpha} S^\beta \rangle$ | $\langle T^{\alpha\alpha\alpha} D^{\alpha\alpha} \rangle$ | 0 | $\langle T^{\alpha\alpha\alpha} D^{\alpha\beta} \rangle$ | $\langle T^{\alpha\alpha\alpha} T^{\alpha\alpha\alpha} \rangle$ | 0 | $\langle T^{\alpha\alpha\alpha} T^{\alpha\alpha\beta} \rangle$ | 0 |
| $\langle T^{\beta\beta\beta} S^\alpha \rangle$ | $\langle T^{\beta\beta\beta} S^\beta \rangle$ | 0 | $\langle T^{\beta\beta\beta} D^{\beta\beta} \rangle$ | $\langle T^{\beta\beta\beta} D^{\alpha\beta} \rangle$ | 0 | $\langle T^{\beta\beta\beta} T^{\beta\beta\beta} \rangle$ | 0 | $\langle T^{\beta\beta\beta} T^{\alpha\beta\beta} \rangle$ |
| $\langle T^{\alpha\alpha\beta} S^\alpha \rangle$ | $\langle T^{\alpha\alpha\beta} S^\beta \rangle$ | $\langle T^{\alpha\alpha\beta} D^{\alpha\alpha} \rangle$ | $\langle T^{\alpha\alpha\beta} D^{\beta\beta} \rangle$ | $\langle T^{\alpha\alpha\beta} D^{\alpha\beta} \rangle$ | $\langle T^{\alpha\alpha\beta} T^{\alpha\alpha\alpha} \rangle$ | 0 | $\langle T^{\alpha\alpha\beta} T^{\alpha\alpha\beta} \rangle$ | $\langle T^{\alpha\alpha\beta} T^{\alpha\beta\beta} \rangle$ |
| $\langle T^{\alpha\beta\beta} S^\alpha \rangle$ | $\langle T^{\alpha\beta\beta} S^\beta \rangle$ | $\langle T^{\alpha\beta\beta} D^{\alpha\alpha} \rangle$ | $\langle T^{\alpha\beta\beta} D^{\beta\beta} \rangle$ | $\langle T^{\alpha\beta\beta} D^{\alpha\beta} \rangle$ | 0 | $\langle T^{\alpha\beta\beta} T^{\beta\beta\beta} \rangle$ | $\langle T^{\alpha\beta\beta} T^{\alpha\alpha\beta} \rangle$ | $\langle T^{\alpha\beta\beta} T^{\alpha\beta\beta} \rangle$ |

nie jak w metodzie EOM - sprowadzić problem do zagadnienia macierzowego:

$$\mathbf{HC} = \omega\mathbf{C}. \quad (4.12)$$

Wektory \mathbf{C} stanowią szukane wektory startowe. Rozwiązanie tego zagadnienia sprowadza się do konstrukcji macierzy \mathbf{H} . Po skonstruowaniu macierz \mathbf{H} jest diagonalizowana. Ze względu na stosunkowo małe rozmiary tej macierzy możemy przeprowadzić diagonalizację w oparciu o standardowe procedury diagonalizujące, czego zaletą jest otrzymanie całego widma wartości własnych i wektorów własnych. Na dodatkowe zmniejszenie rozmiarów macierzy \mathbf{H} wpłynęło wykorzystanie symetrii przestrzennej. Dzięki temu diagonalizowane są osobno macierze mniejsze, z których każda dostarcza wszystkich wektorów własnych należących do danej reprezentacji nieprzywiedlnej.

Przedstawiony sposób generowania wektorów własnych w oparciu o metodę CIS sprawdza się dość dobrze w przypadku przejść o charakterze pojedynczym, lecz zwykle zawodzi, gdy wyznaczamy przejścia o wyższym charakterze wzbudzenia.

Świetną alternatywą dla sposobu CIS jest metoda oznaczana skrótem CCSd (CCS little d) autorstwa Piecucha, wykorzystana na przykład w pakiecie GAMESS do tworzenia wektorów startowych w zamkniętopowłokowej metodzie EOMCCSD. Metoda ta także bazuje na diagonalizacji za pomocą standardowej procedury bibliotecznej macierzy hamiltonianu i w moim programie również jest zaimplementowana zgodnie z regułami symetrii przestrzennej.

Metoda ta polega na modyfikacji modelu EOMCCSD w taki sposób, aby maksymalnie zmniejszyć rozmiary diagonalizowanej macierzy hamiltonianu. Osiągnięte to zostało poprzez wprowadzenie przestrzeni aktywnej dla wzbudzeń dwukrotnych, podczas gdy wzbudzenia pojedyncze nie są ograniczone. Dodatkowo w metodzie tej nie są uwzględniane elementy trójciałowe hamiltonianu transformowanego przez podobieństwo.

Jest to sposób bardzo trudny do zaprogramowania, szczególnie w przypadku stanów otwartopowłokowych, jednak jest to bardzo efektywna metoda, która po pierwsze praktycznie eliminuje możliwość niezyskania interesującego nas rozwiązania, a po drugie zmniejsza liczbę iteracji w procesie rozwiązywania równań EOM.

4.6 Diagonalizacja macierzy \bar{H}_N

Macierz \bar{H}_N w wykonywanych przez nas obliczeniach może być rzędu większego niż miliard, a zatem diagonalizacja tak dużej macierzy jest wyzwaniem z obliczeniowego punktu widzenia. W przypadku macierzy symetrycznych w takich problemach możemy zastosować diagonalizację Davidsona [75]. Macierz \bar{H}_N jest jednak macierzą niesymetryczną i tutaj musimy zastosować uogólnienie tej procedury stworzone przez Hirao i Nakatsuji [76].

Rozwiązywanie równań EOM w oparciu o tę procedurę przebiega metodą iteracyjną. Pewną wadą tej metody jest fakt, iż musimy przetrzymywać wektory z poprzednich iteracji, gdyż biorą one udział w wyznaczaniu nowych wektorów własnych. Dzięki użyciu reguł symetrii w moim programie minimalizuje tę ilość tylko do wektorów należących do tej samej reprezentacji nieprzywiedlnej.

Rozdział 5

Obliczenia wykonane w oparciu o metodę EOMCCSDT

5.1 Układy dwuatomowe.

5.1.1 Rodnik NH

Obliczenia dotyczące energii wertykalnych przejść elektronowych rodnika NH mają za zadanie posłużyć do opisu następujących zagadnień: prześledzenia efektu wzbudzeń trzykrotnych poprzez porównanie rezultatów metod EOMCCSD oraz EOMCCSDT w świetle danych otrzymanych w oparciu o metodę FCI, zestawienia tychże wyników z wartościami eksperymentalnymi, a także analizy wpływu użytej funkcji referencyjnej na rezultaty obu rozpatrywanych modeli metody EOM.

We wszystkich obliczeniach zastosowałem geometrię eksperymentalną ($R_{N-H} = 1.0362 \text{ \AA}$) [77]. Funkcją referencyjną w każdym przypadku był wyznacznik UHF, co dla rodnika NH nie spowodowało wystąpienia znaczącej kontaminacji spinowej (odchylenie od poprawnej wartości oczekiwanej operatora kwadratu spinu dla funkcji referencyjnej nigdy nie przekroczyło 0.02). Najniższy orbital zajęty został zamrożony w każdym z obliczeń.

Pierwsza część obliczeń ze względu na odwołanie się do rezultatów metody FCI musiała zostać przeprowadzona we względnie małej bazie funkcyjnej - użyta została baza cc-pVDZ, a oprócz analizowanych metod EOMCCSD i EOMCCSDT, zamieściłem także rezultaty wykonane w oparciu o metodę CISD. Wyniki tych obliczeń zestawilem w tabeli 5.1. Przejścia do stanów trypletowych w przypadku wszystkich

Tabela 5.1. Energia stanu podstawowego (w a.u.) i energie wertykalnych przejść elektronowych (w eV) rodnika NH - porównanie z metodą FCI

| Stan | CISD | CCSD | $\Delta_{T_3}^a$ | CCSDT | Δ_{FCI}^b | FCI |
|----------------|----------|----------|------------------|----------|------------------|----------|
| X $^3\Sigma^-$ | -55.0874 | -55.0898 | 0.0018 | -55.0916 | 0.0002 | -55.0918 |
| a $^1\Delta$ | 2.336 | 2.189 | 0.352 | 1.837 | 0.007 | 1.830 |
| b $^1\Sigma^+$ | 5.091 | 3.978 | 1.140 | 2.838 | -0.066 | 2.904 |
| c $^1\Pi$ | 8.893 | 6.013 | 0.039 | 5.974 | 0.002 | 5.972 |
| A $^3\Pi$ | 3.982 | 3.981 | 0.003 | 3.978 | 0.001 | 3.977 |
| B $^3\Pi$ | 10.599 | 9.399 | 0.011 | 9.388 | 0.001 | 9.387 |
| C $^3\Sigma^-$ | 11.634 | 11.432 | 0.719 | 10.713 | 0.018 | 10.695 |
| d $^5\Sigma^-$ | 8.920 | 9.623 | 0.601 | 9.022 | 0.033 | 8.989 |

^a Oznacza różnicę pomiędzy wartościami uzyskanymi w oparciu o metody EOMCCSD i EOMCCSDT.

^b Oznacza różnicę pomiędzy wartościami uzyskanymi w oparciu o metody EOMCCSDT i FCI.

metod zostały wyznaczone przy użyciu trypletowej funkcji referencyjnej. W przypadku stanu kwintetowego metody EOMCCSD i EOMCCSDT również bazowały na wyznaczniku trypletowym, natomiast dla obu wariantów metody mieszania konfiguracji konieczne było zastosowanie kwintetowej funkcji referencyjnej. Dla stanów singletowych sposób wykonania obliczeń jest nieco bardziej skomplikowany. Energia wzbudzenia do najniższego stanu singletowego rodnika NH (a $^1\Delta$) w przypadku metod CC została obliczona jako różnica energii pomiędzy tym stanem a stanem podstawowym - wyznaczonych za pomocą metod CCSD i CCSDT, a więc bez użycia formalizmu EOM. Na wartość energii przejść do pozostałych dwóch stanów singletowych składa się energia wzbudzenia do stanu a $^1\Delta$ oraz wyznaczona za pomocą odpowiedniego wariantu metody EOM (gdzie funkcją stanu podstawowego jest funkcja opisująca stan $^1\Delta$) energia wzbudzenia do danego stanu. W przypadku metod CISD i FCI poszczególne energie singletowych stanów wzbudzonych także zostały wyznaczone w oparciu o singletową funkcję referencyjną.

Porównanie wariantów dwóch metod, CISD oraz CCSD, uwzględniających tę

samą krotność wzbudzenia, wypada zdecydowanie na niekorzyść tej pierwszej. Za wyjątkiem stanu $A^3\Pi$, gdzie różnica wartości energii pomiędzy metodami EOMCCSD i CISD wynosi 0.001 eV, i co należy w świetle pozostałych wyników uznać za zbieżność przypadkową, metoda CISD daje wartości większe o od około 0.15, do ponad 3 eV niż pełna metoda mieszania konfiguracji. Zatem w przypadku większości stanów wzbudzonych rodnika NH metoda CISD daje niesatysfakcjonujący opis, a w każdym przypadku gorszy niż metoda CCSD. Prześledzenie różnic pomiędzy wynikami metod EOMCCSD i EOMCCSDT dostarcza nam informacji o efekcie wzbudzeń potrójnych - jest on w dużym stopniu zróżnicowany. Dla stanów wzbudzonych $c^1\Pi$, $A^3\Pi$ oraz $B^3\Pi$ efekt ten jest bardzo mały i zawiera się w granicach 0.003 - 0.039 eV. Są to typowe przejścia o charakterze pojedynczym i w tym przypadku zastosowanie metody EOMCCSDT przybliży nas do wartości dokładnej o niewielką wartość. Pozostałe stany wzbudzone w znacznie większym stopniu mają charakter wzbudzeń podwójnych - tutaj różnica wynosi od 0.352 do 1.14 eV. Jednocześnie metoda EOMCCSDT odbiega od wartości FCI o wielkości rzędu tysięcznych (w przypadku trzech przejść o charakterze pojedynczym) lub dziesiątych części elektronowolta, co stanowi o bardzo dużej dokładności metody.

W dalszej części obliczeń dla rodnika NH użyłem kolejnych z szeregu baz Dunninga, aż do aug-cc-pVQZ włącznie, zestawiając otrzymane wyniki z danymi eksperymentalnymi, jeżeli takowe były dostępne. Wyniki dla stanów singletowych, trypletowych i dla stanu kwintetowego zamieściłem odpowiednio w tabelach 5.2, 5.3 i 5.4. Obliczenia były prowadzone w ten sam sposób, co w przypadku obliczeń w bazie cc-pVDZ, opisanych powyżej. Wykonałem również te same obliczenia innym sposobem, a mianowicie poprzez zastosowanie obliczeń EOM z użyciem innej funkcji referencyjnej. I tak używając funkcji singletowej (i funkcji stanu $a^1\Delta$ jako funkcji stanu podstawowego) wyznaczyłem energie wzbudzeń do stanu $a^1\Delta$, do wszystkich stanów trypletowych i do stanu kwintetowego; używając funkcji kwintetowej wyznaczyłem metodami CCSD i CCSDT energię przejścia do stanu $d^5\Sigma^-$ jako różnicę energii stanów $d^5\Sigma^-$ oraz $X^3\Sigma^-$. A zatem stany singletowe, z wyjątkiem najniższego, są wyznaczane jednym sposobem, trypletowe - dwoma, a kwintetowy - trzema. Analizując wyniki pod tym właśnie kątem można zauważyć, iż w przypadku, gdy mamy do czynienia z pełnymi wzbudzeniami trzykrotnymi, rodzaj użytej funkcji referencyjnej w niewielkim stopniu wpływa na wynik - maksymalne rozbieżności wynoszą zaledwie około 0.05 eV. Odmienną sytuację mamy, gdy

Tabela 5.2. Energie wertykalnych przejść elektronowych (w eV) do stanów singletowych rodnika NH

| Stan | Model | pVDZ+ | pVTZ | pVTZ+ | pVQZ | pVQZ+ | Eks. |
|-------------------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| a ¹ Δ | CCSD | 2.117 | 2.069 | 2.029 | 2.022 | 2.005 | |
| | CCSD ^b | 2.129 | 2.085 | 2.040 | 2.034 | 2.015 | |
| | CCSDT | 1.764 | 1.686 | 1.647 | 1.636 | 1.619 | 1.558 |
| | CCSDT ^b | 1.769 | 1.692 | 1.653 | 1.642 | 1.626 | |
| | $\Delta_{T_3}^a$ | 0.353 | 0.383 | 0.382 | 0.386 | 0.386 | |
| b ¹ Σ ⁺ | CCSD | 4.002 | 4.287 | 4.294 | 4.366 | 4.365 | |
| | CCSDT | 2.715 | 2.676 | 2.622 | 2.614 | 2.589 | 2.629 |
| | $\Delta_{T_3}^a$ | 1.287 | 1.611 | 1.672 | 1.752 | 1.776 | |
| c ¹ Π | CCSD | 5.765 | 5.722 | 5.624 | 5.625 | 5.585 | |
| | CCSDT | 5.741 | 5.710 | 5.570 | 5.574 | 5.529 | 5.424 |
| | $\Delta_{T_3}^a$ | 0.024 | 0.012 | 0.054 | 0.051 | 0.056 | |

^a Patrz Tabela 5.1.

^b Funkcją stanu podstawowego jest funkcja falowa stanu X ³Σ⁻

ograniczmy się tylko do wzbudzeń podwójnych. W przypadku niektórych przejść różnica jest niewielka, lecz dla innych może osiągać większą wartość - nawet ponad 2 eV różnicy, jak to ma miejsce w przypadku stanów d ⁵Σ⁻ i C ³Σ⁻. Rozmiar tego efektu jest oczywiście związany z charakterem funkcji falowej stanu wzbudzonego - jeżeli do osiągnięcia danego stanu wzbudzonego niezbędne jest uwzględnienie w rozwinięciu funkcji falowej stanu wzbudzonego wyznaczników podwójnie lub wielokrotnie wzbudzonych, rozmiar tego efektu jest duży.

Porównanie z eksperymentem mogłem przeprowadzić dla czterech stanów wzbudzonych. Wszystkie opisywane przeze mnie rezultaty będą dotyczyły podstawowego sposobu wyznaczenia energii, który w tabelach jest wynikiem nie wyróżnionym indeksem. We wszystkich przypadkach można zaobserwować, że w danym szeregu baz Dunninga wraz ze wzrostem rozmiarów bazy funkcyjnej energia przejścia elektronowego maleje, zbliżając się tym samym do wartości eksperymentalnej. Rozbieżności z eksperymentem dla największej z użytych baz funkcyjnych i dla metody

Tabela 5.3. Energie wertykalnych przejść elektronowych (w eV) do stanów trypletowych rodnika NH

| Stan | Model | pVDZ+ | pVTZ | pVTZ+ | pVQZ | pVQZ+ | Eks. |
|-------------------------------|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| A ³ Π | CCSD | 3.806 | 3.830 | 3.754 | 3.775 | 3.741 | |
| | CCSD ^b | 3.861 | 3.865 | 3.791 | 3.804 | 3.772 | |
| | CCSDT | 3.791 | 3.817 | 3.733 | 3.756 | 3.718 | 3.696 |
| | CCSDT ^b | 3.801 | 3.826 | 3.744 | 3.767 | 3.730 | |
| | $\Delta_{T_3}^a$ | 0.015 | 0.013 | 0.021 | 0.019 | 0.023 | |
| B ³ Π | CCSD | 8.572 | 9.219 | 8.678 | 9.077 | 8.708 | |
| | CCSD ^b | 8.706 | 9.337 | 8.793 | 9.185 | 8.817 | |
| | CCSDT | 8.576 | 9.178 | 8.636 | 9.021 | 8.652 | |
| | CCSDT ^b | 8.630 | 9.231 | 8.694 | 9.077 | 8.710 | |
| | $\Delta_{T_3}^a$ | -0.004 | 0.041 | 0.042 | 0.056 | 0.056 | |
| C ³ Σ ⁻ | CCSD | 9.877 | 11.078 | 10.073 | 10.807 | 10.128 | |
| | CCSD ^b | 11.850 | 13.098 | 12.228 | 12.966 | 12.324 | |
| | CCSDT | 9.209 | 10.346 | 9.360 | 10.089 | 9.412 | |
| | CCSDT ^b | 9.177 | 10.303 | 9.357 | 10.074 | 9.418 | |
| | $\Delta_{T_3}^a$ | 0.668 | 0.732 | 0.713 | 0.718 | 0.716 | |

^a Patrz Tabela 5.2. ^b Funkcją stanu podstawowego jest funkcja falowa stanu a ¹Δ.

EOMCCSDT są bardzo małe: wynoszą one 0.061, -0.04, 0.105 oraz 0.022 odpowiednio dla stanów a ¹Δ, b ¹Σ⁺, c ¹Π oraz A ³Π. Dla stanów c ¹Π oraz A ³Π bardzo podobne wyniki daje metoda EOMCCSD - tutaj efekt operatora T_3 ma niewielką wartość (na poziomie setnych części elektronowolta). Odmienną sytuację mamy w przypadku stanów a ¹Δ i b ¹Σ⁺ - ten sam efekt wynosi tutaj odpowiednio 0.386 i 1.776 dla bazy aug-cc-pVQZ. A zatem, szczególnie dla stanu b ¹Σ⁺, wyniki metody EOMCCSD są bardzo odległe od danych eksperymentalnych i w tym przypadku konieczne jest użycie metody EOMCCSDT .

Pozostałe trzy przejścia elektronowe nie posiadają danych eksperymentalnych. Przejście do stanu B ³Π należy do tej grupy przejść, gdzie w funkcji falowej stanu wzbudzonego dominują konfiguracje jednokrotnie wzbudzone - efekt operatora T_3

Tabela 5.4. Energie wertykalnych przejść elektronowych (w eV) do stanów kwintetowych rodnika NH

| Stan | Model | pVDZ+ | pVTZ | pVTZ+ | pVQZ | pVQZ+ |
|---------------|--------------------|--------|--------|--------|--------|-------|
| $d^5\Sigma^-$ | CCSD | 8.872 | 9.573 | 9.048 | 9.479 | 9.106 |
| | CCSD ^b | 10.658 | 11.272 | 11.064 | 11.334 | |
| | CCSD ^c | 8.394 | 8.919 | 8.532 | 8.847 | 8.580 |
| | CCSDT | 8.451 | 9.006 | 8.623 | 8.946 | 8.680 |
| | CCSDT ^b | 8.361 | 8.898 | 8.545 | 8.854 | 8.607 |
| | CCSDT ^c | 8.410 | 8.948 | 8.562 | 8.880 | 8.613 |
| | $\Delta_{T_3}^a$ | 0.421 | 0.567 | 0.425 | 0.533 | 0.426 |

^a, ^b Patrz Tabela 5.3.

^c Energia jest wyznaczona w oparciu o kwintetową funkcję referencyjną.

wynosi tutaj około 0.05 eV. W pozostałych dwóch przejściach wzbudzenia trzykrotne grają znacznie ważniejszą rolę. W przypadku stanu $C^3\Sigma^-$ różnica pomiędzy wynikami EOMCCSD i EOMCCSDT waha się w granicach 0.7 eV; ta sama wielkość dla stanu $d^5\Sigma^-$ wynosi od około 0.4 do około 0.5 eV, w zależności od zastosowanej bazy funkcyjnej. W związku z brakiem danych eksperymentalnych i w świetle bardzo dobrej zgodności z eksperymentem pozostałych wyników, można by uznać wyniki uzyskane metodą EOMCCSDT za stanowiące punkt odniesienia. Niestety w przypadku tych trzech przejść sytuację komplikuje problem efektu bazy funkcyjnej. W szeregu standardowych baz Dunninga wartość energii wzbudzenia zwiększa się wraz ze wzrostem ilości funkcji w bazie, natomiast w szeregu baz rozszerzonych energia wzbudzenia maleje, gdy rozmiary bazy rosną. Powinno to prowadzić do sytuacji, w której dla odpowiednio dużej ilości funkcji bazowych (kiedy następuje tzw. wysycenie bazy, a więc kiedy różnice pomiędzy wartościami dla dwóch sąsiadujących w danym szeregu baz stają się bardzo małe) wyniki baz standardowych i baz rozszerzonych będą różniły się nieznacznie. W przypadku analizowanych trzech stanów wzbudzonych rodnika NH wyniki nie wskazują, aby coś takiego miało miejsce, ponieważ z jednej strony bazy typu pVQZ wyglądają na bliskie wysycenia, a z drugiej strony różnice pomiędzy wynikami dla baz cc-pVQZ i aug-cc-pVQZ są duże. W związku z tym do poprawnego opisu tych stanów, bardzo bliskiego wartości

rzeczywistej, musielibyśmy użyć odpowiednio dużej bazy funkcyjnej innego typu, najprawdopodobniej takiej, która dobrze opisuje przejścia do stanów rydbergowskich, gdyż wiele wskazuje na to, że z takimi stanami mamy tu do czynienia.

Wykonane dla rodnika NH obliczenia pokazały, że metoda EOMCCSDT jest bardzo skuteczna. Daje wyniki zarówno bardzo bliskie metodzie FCI, jak i danym eksperymentalnym, jeżeli tylko użyjemy odpowiednio obszernej bazy funkcyjnej. Jest ona także w dużym stopniu niezależna względem wyboru wyznacznika referencyjnego. Metoda EOMCCSD posiada te cechy tylko wtedy, gdy przejścia mają charakter wzbudzeń jednokrotnych, a w przypadku przejść o charakterze wielokrotnym w mniejszym lub większym stopniu zawodzi.

5.1.2 Rodnik CN

W ramach badań teoretycznych dotyczących rodnika CN wykonałem obliczenia energii wertykalnych przejść elektronowych do trzech dubletowych stanów wzbudzonych. Dla wszystkich tych stanów są dostępne dane eksperymentalne oraz wyniki obliczeń za pomocą innych metod, co wykorzystałem do przeprowadzenia stosownych porównań.

Użytą przeze mnie geometrią równowagową stanu podstawowego była geometria eksperymentalna - długość wiązania C-N wynosiła 1.1718 Å [77]. Funkcją referencyjną była funkcja UHF. Na poziomie SCF (ang. Self-Consistent Field) odchylenia od poprawnej wartości oczekiwanej operatora kwadratu spinu są dość duże i wynoszą około 0.4. Ta znaczna kontaminacja spinowa jest minimalizowana na poziomie metody sprzężonych klastrów, gdzie odchylenia są już tylko rzędu setnych części elektronowolta. Wszystkie obliczenia zostały wykonane w bazach Dunninga, standardowych i rozszerzonych, typu DZ, TZ oraz QZ. W bazach cc-pVDZ i aug-cc-pVDZ zostały zamrożone dwa najniższe orbitale zajęte, w pozostałych bazach - dwa najniższe orbitale zajęte i dwa najwyższe orbitale wirtualne.

Tabela 5.5 zawiera energie wertykalnych przejść elektronowych obliczone we wszystkich zastosowanych bazach funkcyjnych. Funkcje falowe wszystkich trzech rozpatrywanych stanów wzbudzonych mają charakter wzbudzeń dwukrotnych. W przypadku stanu $A^2\Pi$ efekt włączenia operatora T_3 w najmniejszej z baz funkcyjnych wynosi 0.133 i jego wartość zwiększa się przy przejściu do większej bazy funkcyjnej, osiągając 0.196 eV w bazie aug-cc-pVQZ. Dla stanu $B^2\Sigma^+$ ma miejsce

Tabela 5.5. Energie wertykalnych przejść elektronowych (w eV) rodnika CN

| Stan | Model | pVDZ | pVDZ+ | pVTZ | pVTZ+ | pVQZ | pVQZ+ | Eks. ^a |
|-------------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------|
| A ² Π | SD | 1.592 | 1.547 | 1.553 | 1.550 | 1.561 | 1.562 | |
| | SDT | 1.459 | 1.400 | 1.373 | 1.366 | 1.366 | 1.366 | 1.316 |
| | $\Delta_{T_3}^b$ | 0.133 | 0.147 | 0.180 | 0.184 | 0.195 | 0.196 | |
| B ² Σ ⁺ | SD | 3.556 | 3.524 | 3.539 | 3.541 | 3.560 | 3.559 | |
| | SDT | 3.314 | 3.256 | 3.254 | 3.250 | 3.259 | 3.255 | 3.218 |
| | $\Delta_{T_3}^b$ | 0.242 | 0.268 | 0.285 | 0.291 | 0.301 | 0.304 | |
| D ² Δ | SD | 7.632 | 7.514 | 7.508 | 7.459 | 7.488 | 7.468 | |
| | SDT | 7.352 | 7.242 | 7.253 | 7.207 | 7.237 | 7.218 | 8.626 |
| | $\Delta_{T_3}^b$ | 0.280 | 0.272 | 0.255 | 0.252 | 0.251 | 0.250 | |

^a Dane pochodzące z pracy [77] zostały przekonwertowane do wartości energii wertykalnych przejść elektronowych [78].

^b Różnica pomiędzy wartością energii CCSD i CCSDT.

podobny wzrost efektu wzbudzeń trzykrotnych, przy czym tutaj zmienia się on w zakresie 0.242 - 0.304 eV. W przypadku stanu D ²Δ efekt ten maleje od wartości 0.280 do 0.250 eV przy przechodzeniu do bardziej rozbudowanych baz funkcyjnych. Wpływ wielkości bazy funkcyjnej na wartość energii w przypadku stanów A ²Π i B ²Σ⁺ jest bardzo mały, a przy największych bazach funkcyjnych możemy mówić już o wysyceniu bazy. Stan D ²Δ jest nieco bardziej czuły na wielkość opisującej go bazy funkcyjnej, niemniej jednak zmiana wartości energii przy zmianie bazy funkcyjnej jest ciągle mała.

W przypadku każdego stanu rodnika CN włączenie wzbudzeń trzykrotnych przybliży nas do eksperymentu. Osiągnięta zgodność danych jest bardzo dobra w przypadku dwóch najniższych stanów wzbudzonych. Rozbieżności pomiędzy wartością energii EOMCCSDT w bazie aug-cc-pVQZ i wartością eksperymentalną wynoszą 0.050 i 0.037 eV odpowiednio dla stanów A ²Π i B ²Σ⁺. W przypadku stanu D ²Δ rozbieżność jest bardzo duża (ok. -1.4 eV). Za błąd ten nie może być odpowiedzialny poziom korelacji elektronowej ani zwiększenie rozmiaru bazy funkcyjnej - wyniki wyraźnie wskazują, iż efekty te miałyby dużo mniejszą wartość. Także zastosowanie bazy funkcyjnej opisującej stany rydbergowskie w niewielkim stopniu zmieniło

Tabela 5.6. Energie wertykalnych przejść elektronowych (w eV) rodnika CN w oparciu o różne metody obliczeniowe

| Stan | TDDFT/TDA ^b | TDDFT ^b | TDDFT ^c | TDDFT ^d | CCSDT | Eks. ^a |
|-------------------------------|------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------|-------------------|
| A ² Π | 1.47 | 1.37 | 1.296 | 1.351 | 1.366 | 1.316 |
| B ² Σ ⁺ | 3.26 | 3.00 | 3.379 | 3.177 | 3.255 | 3.218 |
| D ² Δ | | | 7.271 | | 7.218 | 8.626 |

^a Patrz tabela 5.5.

^b [79].

^c [78].

^d [82].

wartość energii. Dodatkowo można zauważyć (o czym będzie mowa poniżej), iż inne wartości teoretyczne są równie odległe od eksperymentu. Być może mamy tu do czynienia z sytuacją, w której wartość energii wertykalnego przejścia elektronowego do tego stanu wymaga ponownej analizy w kontekście przekonwertowania z wartości adiabaticznej przez Guana i współautorów [78].

Na podstawie danych zamieszczonych w tabeli 5.6 można porównać wartości energii wertykalnych przejść elektronowych, obliczone za pomocą różnych metod. W pierwszej kolumnie tej tabeli mamy wyniki modelu zaproponowanego przez Hiratę i Head-Gordona, polegającego na zastosowaniu przybliżenia Tamm-Dancoffa do zależnej od czasu teorii funkcjonałów gęstości (oznaczonej przez autorów jako TDDFT/TDA - ang. Tamm-Dancoff Approximation to Time-dependent Density Functional Theory) [79]. W drugiej kolumnie mamy pochodzące z tej samej pracy wyniki standardowej metody TDDFT. Obie metody opierały się na funkcjonale B3LYP [80]. W następnych dwóch kolumnach znajdują się również wyniki metody TDDFT. Pierwsze zostały wykonane przez Guana i in. [78] przy użyciu funkcjonału LB94xc [81] na etapie obliczeń SCF i przy zastosowaniu przybliżenia LSD (ang. Local Spin Density) na dalszym etapie obliczeń. Autorami drugich obliczeń są Adamo i Barone [82], a w ich pracy zostało zastosowane przybliżenie oznaczone jako PBE0 [83], bazujące na funkcjonale PBE [84, 85]. Ostatnią zestawioną w tej tabeli metodą jest omawiany przeze mnie model EOMCCSDT, gdzie wyniki są obliczone

w bazie aug-cc-pVQZ.

Dla stanu $A^2\Pi$ model TDDFT/TDA daje wyniki o największej rozbieżności względem eksperymentu, wynoszącej ok. 0.15 eV. Pozostałe metody dają rezultaty o lepszej zgodności z eksperymentem - rozbieżności wahają się od 0.054 do 0.02 eV. W przypadku stanu $B^2\Sigma^+$ odchylenia te są nieco większe (-0.218 - 0.037 eV), przy czym najlepsza zgodność ma miejsce dla metody EOMCCSDT. Należy zauważyć, że spośród omawianych modeli tylko EOMCCSDT oraz PBE0 dają oba wyniki bardzo bliskie wartości eksperymentalnej. O przyczynach rozbieżności względem eksperymentu w przypadku stanu $D^2\Delta$ wspomniałem już powyżej. Widać, iż obie metody teoretyczne dają wartości różniące się względem siebie o jedynie około 0.05 eV. Dodatkowo przy użyciu dwóch innych funkcjonałów otrzymuje się wyniki wyższe o ok. 0.2 eV od metody EOMCCSDT, lecz są to wciąż wartości bardzo odległe od wielkości eksperymentalnej.

Wykonane przeze mnie obliczenia dotyczące rodnika CN dostarczyły wyników o bardzo dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi dla dwóch stanów oraz stanowią argument wskazujący na potrzebę dalszej analizy wartości doświadczalnej dla trzeciego ze stanów.

5.1.3 Jon CO^+

W tym paragrafie omówione zostaną obliczenia energii wertykalnych przejść elektronowych do trzech dubletowych stanów wzbudzonych kationu CO^+ . Dla stanów tych dostępne są dane teoretyczne, a dla dwóch spośród nich także dane eksperymentalne.

Energie wzbudzeń zostały wyznaczone przy użyciu wartości doświadczalnej długości wiązania $R_{C-O} = 1.1151 \text{ \AA}$ [77]. W przypadku tej molekuly, podobnie jak w obliczeniach dotyczących izoelektronowego z CO^+ rodnika CN, wystąpił na poziomie obliczeń SCF problem kontaminacji spinowej, spowodowany użyciem funkcji referencyjnej UHF. Odchylenie od poprawnej wartości operatora kwadratu spinu było prawie dwukrotnie mniejsze niż w przypadku CN (około 0.22) i, podobnie jak dla CN, na poziomie obliczeń CCSD lub CCSDT było znacznie minimalizowane. Zastosowane bazy funkcyjne oraz sposób zamrażania orbitali w obliczeniach CC był taki sam, jak w przypadku rodnika CN (paragraf 5.1.2).

Analizując wyniki zamieszczone w tabeli 5.7 pod kątem charakteru wzbudzenia

Tabela 5.7. Energie wertykalnych przejść elektronowych (w eV) kationu CO⁺.

| Stan | Model | pVDZ | pVDZ+ | pVTZ | pVTZ+ | pVQZ | pVQZ+ | Eks. ^a |
|-------------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------|
| A ² Π | SD | 3.555 | 3.575 | 3.598 | 3.599 | 3.623 | 3.628 | |
| | SDT | 3.286 | 3.294 | 3.261 | 3.255 | 3.257 | 3.262 | 3.264 |
| | $\Delta_{T_3}^b$ | 0.269 | 0.281 | 0.337 | 0.344 | 0.366 | 0.366 | |
| B ² Σ ⁺ | SD | 6.212 | 6.238 | 6.187 | 6.210 | 6.243 | 6.246 | |
| | SDT | 5.767 | 5.776 | 5.679 | 5.697 | 5.709 | 5.713 | 5.819 |
| | $\Delta_{T_3}^b$ | 0.445 | 0.462 | 0.508 | 0.513 | 0.534 | 0.533 | |
| C ² Σ ⁺ | SD | 7.728 | 7.730 | 7.778 | 7.781 | 7.818 | 7.823 | |
| | SDT | 7.252 | 7.246 | 7.296 | 7.297 | 7.330 | 7.335 | |
| | $\Delta_{T_3}^b$ | 0.476 | 0.484 | 0.482 | 0.484 | 0.488 | 0.488 | |

^a Dane obliczone w pracy [86] na podstawie wartości eksperymentalnych [77].

^b Różnica pomiędzy wartością energii CCSD i CCSDT.

widzimy kolejną analogię z rodnikiem CN - wszystkie stany mają znaczny udział wzbudzeń dwukrotnych, który jest jeszcze większy niż w przypadku CN. Kolejnym podobieństwem jest wzrost efektu operatora T₃ wraz ze wzrostem rozmiarów bazy funkcyjnej. Zmienia się on w granicach 0.269 - 0.366 eV oraz 0.445 - 0.533 odpowiednio dla stanów A²Π oraz B²Σ⁺, przy czym dla największych baz funkcyjnych efekt operatora T₃ ma już wartość różniącą się o ok. 0.001 eV. W przypadku stanu C²Σ⁺ efekt ten nie wykazuje tej tendencji wzrostowej i utrzymuje się na poziomie około 0.48 eV.

Wpływ bazy funkcyjnej na wartość energii wzbudzenia dla dwóch najniższych stanów kationu CO⁺ nie jest duży i zmienia energię o wartości rzędu setnych części elektronowolta. W przypadku obu tych stanów nie można wskazać jednoznacznej tendencji zmiany wyników - wartości maleją lub rosną, gdy zmieniamy bazę. Trzeci z omawianych stanów jest nieco bardziej czuły na zmianę wielkości bazy oraz cechuje się wzrostem wartości energii przejścia elektronowego przy zmianie bazy funkcyjnej na większą.

Porównanie wyników metody EOMCCSDT z eksperymentem pokazuje małe rozbieżności. Energia EOMCCSDT jest niższa od wartości eksperymentalnej o 0.002 eV w przypadku stanu A²Π oraz o 0.106 eV dla stanu B²Σ⁺. Tak mały błąd w

Tabela 5.8. Energie wertykalnych przejść elektronowych (w eV) kationu CO⁺ w oparciu o różne metody obliczeniowe

| Stan | TDDFT/TDA ^b | TDDFT ^b | TDDFT ^c | | TDDFT ^d | SDT | Eks. ^a |
|-------------------------------|------------------------|--------------------|--------------------|--------|--------------------|-------|-------------------|
| | | | fun. A | fun. B | | | |
| A ² Π | 3.83 | 3.76 | 3.140 | 2.419 | 3.846 | 3.262 | 3.264 |
| B ² Σ ⁺ | 5.90 | 5.79 | 4.990 | 4.347 | 6.051 | 5.713 | 5.819 |
| C ² Σ ⁺ | | | 8.065 | 7.769 | | 7.335 | |

^a Patrz tabela 5.7.

^b [79].

^c [78].

^d [82].

przypadku pierwszego ze stanów jest w pewnej mierze przypadkowy, spowodowany przez kompensację błędów. Z kolei błąd dla drugiego ze stanów wydaje się być nieco zbyt duży - po pierwsze, gdybyśmy użyli jeszcze bardziej zaawansowanej korelacyjnie metody, energia dodatkowo obniżyłaby się; po drugie, zastosowanie jeszcze większej bazy funkcyjnej wprawdzie podwyższy energię, ale o niewielką wartość, rzędu setnych części elektronowolta. Być może jest to kolejny argument na rzecz tezy o niewystarczająco dokładnie wyznaczonej wartości doświadczalnej.

Zamieszczone w tabeli 5.8 wyniki pochodzą z prac opisanych w paragrafie 5.1.2. Dotyczą one tych samych metod i funkcjonałów, co w przypadku rodnika CN, z wyjątkiem obliczeń metodą TDDFT wykonanych przez Guana i współautorów. Tutaj dodatkowo zamieściłem wyniki otrzymane za pomocą innego podejścia (oznaczone jako fun. B) - jest to zastosowanie przybliżenia LSD na poziomie obliczeń SCF, podczas gdy w kolejnym etapie zastosowane jest zależne od czasu LSD. Natomiast obliczenia oznaczone jako fun. A są już opisane przy okazji rodnika CN.

W przypadku tego układu, w przeciwieństwie do rodnika CN, energie przejść elektronowych otrzymane w oparciu o prezentowane metody różnią się znacznie od siebie. Stan A ²Π jest najlepiej opisywany przez metodę EOMCCSDT (0.002 eV różnicy względem eksperymentu). Spośród pozostałych metod zbliżony wynik został otrzymany tylko przez Guana i in. przy użyciu fun. A, gdzie rezultat jest niższy od

wartości doświadczalnej o 0.124 eV. Pozostałe wyniki odbiegają od eksperymentu dużo bardziej, od około 0.5 do około 0.8 eV. Dla stanu $B^2\Sigma^+$ sytuacja jest inna. Tutaj wszystkie metody oprócz dwóch wyników autorstwa Guana dają rezultaty bliskie wartości eksperymentalnej - ich bezwzględne wartości odchylenia od eksperymentu mieszczą się w przedziale 0.029 - 0.232 eV. Dwa pozostałe rezultaty odbiegają od wartości doświadczalnej znacznie, o około 0.8 i 1.5 eV, odpowiednio dla funkcjonału A i B. Dla trzeciego stanu kationu CO^+ brak danych eksperymentalnych. Metoda EOMCCSDT daje tu energie wzbudzeń niższe o około 0.3 i 0.6 eV niż wyniki Guana dla funkcjonałów A i B.

Na podstawie tych danych można zauważyć, iż wyniki metody EOMCCSDT cechuje powtarzająca się dla obu stanów mała rozbieżność względem eksperymentu. Porównywane z nią zastosowania metody DFT w przypadku jednego stanu mogą dawać bardzo dobre rezultaty, lecz zawodzą w przypadku innego.

Zaprezentowane wyniki obliczeń dla energii wertykalnych przejść elektronowych kationu CO^+ dowiodły skuteczności metody EOMCCSDT w przypadku stanów, które niezbyt dobrze są opisywane przez prezentowane obliczenia DFT. Obliczenia dostarczyły też wartości energii wertykalnego wzbudzenia do stanu $C^2\Sigma^+$, gdzie dane eksperymentalne są niedostępne.

5.1.4 Kation N_2^+

Trzeci z omawianych układów jest homojądrowym kationem, izoelektronowym z omawianymi wcześniej CN oraz CO^+ . Podobnie jak w przypadku dwóch powyższych układów obliczyłem trzy energie wertykalnych przejść elektronowych - dwie do stanów dubletowych i jedną do stanu kwartetowego. Dla stanów dubletowych wyniki odniosłem do danych doświadczalnych. Wszystkie wartości zestawilem z rezultatami innych metod teoretycznych.

Szczegóły dotyczące zastosowanych baz funkcji i funkcji referencyjnej są takie same jak w przypadku układów CN i CO^+ . W przeciwieństwie do tych dwóch układów nie występuje praktycznie problem kontaminacji spinowej (błąd wartości oczekiwanej operatora \hat{S}^2 na poziomie SCF wynosi około 0.018). Geometrią stanu podstawowego jest wartość doświadczalna - $R_{N-N} = 1.11642 \text{ \AA}$ [77].

W dwóch najniższych stanach wzbudzonych kationu N_2^+ wzbudzenia trzykrotne odgrywają nieco mniejszą rolę niż w większości omawianych wyżej stanów. Efekt ten

Tabela 5.9. Energie wertykalnych przejść elektronowych (w eV) kationu N_2^+ .

| Stan | Model | pVDZ | pVDZ+ | pVTZ | pVTZ+ | pVQZ | pVQZ+ | Eks. ^a |
|-----------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------|
| $A^2\Pi_u$ | SD | 1.534 | 1.490 | 1.423 | 1.417 | 1.402 | 1.403 | |
| | SDT | 1.429 | 1.386 | 1.349 | 1.342 | 1.334 | 1.335 | 1.346 |
| | $\Delta_{T_3}^b$ | 0.105 | 0.104 | 0.074 | 0.075 | 0.068 | 0.068 | |
| $B^2\Sigma_u^+$ | SD | 3.457 | 3.435 | 3.401 | 3.399 | 3.391 | 3.391 | |
| | SDT | 3.323 | 3.300 | 3.301 | 3.299 | 3.303 | 3.303 | 3.171 |
| | $\Delta_{T_3}^b$ | 0.134 | 0.135 | 0.100 | 0.100 | 0.091 | 0.091 | |
| $a^4\Sigma_u^+$ | SD | 7.270 | 7.261 | 7.288 | 7.292 | 7.318 | 7.321 | |
| | SDT | 6.699 | 6.698 | 6.764 | 6.771 | 6.810 | 6.814 | |
| | $\Delta_{T_3}^b$ | 0.571 | 0.563 | 0.524 | 0.521 | 0.508 | 0.507 | |

^a [87].

^b Różnica pomiędzy wartością energii CCSD i CCSDT.

dotatkowo maleje wraz ze wzrostem rozmiarów bazy funkcyjnej - w przypadku stanu $A^2\Pi_u$ obniżenie energii wzbudzenia zmienia się w zakresie 0.105 - 0.068 eV, a dla stanu $B^2\Sigma_u^+$ w zakresie 0.134 - 0.091 eV. W przypadku stanu kwartetowego operator T_3 odgrywa znacznie większą rolę obniżając energię przejścia elektronowego o ponad pół elektronowolta (0.571 - 0.507 na przestrzeni zastosowanych baz funkcyjnych).

Wraz ze wzrostem rozmiarów bazy funkcyjnej energia wzbudzenia do stanów $A^2\Pi_u$ i $B^2\Sigma_u^+$ w większości przypadków maleje, przy czym efekt ten jest nieco większy, gdy mamy do czynienia z metodą EOMCCSD. Gdy porównujemy energie przejść elektronowych do tych stanów w bazach cc-pVQZ i aug-cc-pVQZ zauważamy, że zmiana wynosi nie więcej niż 0.001 eV, co świadczy o wysyceniu bazy w bardzo dużym stopniu. Również w przypadku stanu $a^4\Sigma_u^+$ te różnice nie są duże - wynoszą 0.003 i 0.004 eV, odpowiednio dla metody EOMCCSD i EOMCCSDT. Jednak dla tego ostatniego stanu energia wzbudzenia przy przechodzeniu do większej bazy funkcyjnej rośnie, nieco mniej dla metody EOMCCSD (o około 0.05 eV różnicy pomiędzy największą i najmniejszą bazą), niż dla metody EOMCCSDT (około 0.115 eV różnicy).

Porównanie z eksperymentem wypada bardzo dobrze dla najniższego stanu wzbudzonego kationu N_2^+ - otrzymana wartość teoretyczna jest niższa o jedynie

0.011 eV od wartości doświadczalnej. Zgodność z eksperymentem dla stanu $B^2\Sigma_u^+$ jest nieco gorsza - tutaj otrzymałem energię wyższą od wartości doświadczalnej o 0.132 eV.

Tabela 5.10. Energie wertykalnych przejść elektronowych (w eV) kationu N_2^+ w oparciu o różne metody obliczeniowe

| Stan | TDDFT ^b | | (SC) ² -CAS-SDCI ^c | CCSDT | Eks. ^a |
|-----------------|--------------------|--------|--|-------|-------------------|
| | fun. A | fun. B | | | |
| $A^2\Pi_u$ | 1.445 | 1.201 | 1.47 | 1.335 | 1.346 |
| $B^2\Sigma_u^+$ | 3.724 | 3.784 | 3.21 | 3.303 | 3.171 |
| $a^4\Sigma_u^+$ | | | 7.13 | 6.814 | |

^a [87].

^b [78].

^c [88].

W ramach porównania z innymi metodami teoretycznymi zestawilem w tabeli 5.10 wyniki metody EOMCCSDT w bazie aug-cc-pVQZ z danymi otrzymanymi w oparciu o metodę TDDFT dla dwóch funkcjonałów, opisanych w przypadku kationu CO^+ , a także z wariantem metody CI oznaczonym skrótem (SC)²-CAS-SDCI (ang. Size-Consistent Self-Consistent Complete Active Space Singles and Doubles Configuration Interaction) [88]. Te drugie obliczenia wykonane zostały w bazie ANO (5s, 4p, 2d, 1f) i nie dotyczyły bezpośrednio energii przejść elektronowych, lecz potencjałów jonizacji cząsteczki azotu. Prezentowane dla tej metody wartości energii przejść elektronowych otrzymałem przez odjęcie potencjału jonizacji dotyczącego odpowiedniego stanu wzbudzonego od potencjału jonizacji dającego stan podstawowy kationu N_2^+ .

Stan $A^2\Pi_u$ jest opisywany najlepiej przez metodę EOMCCSDT, gdzie jest najmniejsza rozbieżność względem eksperymentu. Nieco gorzej wypadają metody TDDFT/fun. A oraz (SC)²-CAS-SDCI, które dają zbyt wysoką wartość energii przejścia elektronowego względem eksperymentu - o odpowiednio 0.099 i 0.124 eV. Natomiast w przypadku metody TDDFT/fun. B wynik znajduje się o 0.145 eV poniżej eksperymentu. Drugi ze stanów wzbudzonych nie jest już tak dobrze opisy-

wany przez wszystkie prezentowane metody teoretyczne. Zawodzi metoda TDDFT, gdzie w przypadku obu funkcjonałów otrzymana energia jest za wysoka o około 0.6 eV względem wartości doświadczalnej. Bardzo dobrze prezentują się natomiast metody (SC)²-CAS-SDCI oraz EOMCCSDT. Pierwsza z nich daje wartość wyższą od eksperymentu o 0.039 eV, druga - o 0.132 eV. W przypadku stanu kwartetowego, gdzie nie dysponujemy wartością eksperymentalną, różnica pomiędzy wynikami obu metod teoretycznych wynosi około 0.3 eV.

Podobnie jak w przypadku pozostałych układów otrzymałem wyniki o bardzo dobrej zgodności z wartością eksperymentalną. Dostarczyłem także wartości energii wertykalnego przejścia elektronowego do najniższego wzbudzonego stanu kwartetowego, dla którego brak jest danych doświadczalnych.

5.1.5 Cząsteczka BeF

Obliczenia wykonane dla cząsteczki fluorku berylu dotyczą trzech energii wertykalnych przejść elektronowych do stanów dubletowych, dla których dostępne są zarówno dane doświadczalne, jak i wyniki obliczeń uzyskanych w oparciu o inne metody teoretyczne.

Tabela 5.11. Energie wertykalnych przejść elektronowych (w eV) cząsteczki BeF w oparciu o różne metody obliczeniowe

| Stan | TDDFT ^b | TDDFT ^c | | TDDFT ^d | SD | SDT | Eks. ^a |
|-------------------------------|--------------------|--------------------|--------|--------------------|-------|-------|-------------------|
| | | fun. A | fun. B | | | | |
| A ² Π | 4.14 | 4.508 | 4.366 | 4.134 | 4.178 | 4.153 | 4.138 |
| B ² Σ ⁺ | 5.52 | 5.116 | 4.770 | 5.938 | 6.291 | 6.218 | 6.158 |
| C ² Σ ⁺ | 5.56 | 4.929 | 6.064 | 6.253 | 6.359 | 6.315 | 6.271 |

^a Patrz tabela 5.7.

^b [79].

^c [78].

^d [82].

Do obliczeń posłużyła mi eksperymentalna wartość długości wiązania wynosząca 1.361 Å [77]. Użyłem funkcji referencyjnej opartej na metodzie UHF, otrzy-

mując wartość oczekiwaną operatora \hat{S}^2 niewiele odbiegającą od wartości dokładnej. Dwa spośród badanych stanów Bef mają charakter rydbergowski, w związku z czym użyłem bazy 6-311++G(3DF,3PD) [89], opisującej znacznie lepiej tego typu przejścia, niż stosowane przeze mnie w większości pozostałych obliczeń bazy Dunninga.

W tabeli 5.11 zestawilem obliczone przeze mnie w oparciu o metody EOMCCSD i EOMCCSDT energie wertykalnych przejść elektronowych z rezultatami innych metod oraz z danymi eksperymentalnymi. W przypadku wszystkich trzech przejść elektronowych zwraca uwagę niski efekt wzbudzeń trzykrotnych, który w każdym przypadku jest mniejszy od 0.01 eV - mamy tu do czynienia z typowymi przejściami elektronowymi o charakterze wzbudzeń jednokrotnych. Pomimo niewielkich rozmiarów efektu operatora T_3 w każdym przypadku znacznie minimalizuje on rozbieżność względem eksperymentu. Zgodność wyników metody EOMCCSDT z danymi doświadczalnymi jest tu bardzo dobra - wyniki te są wyższe od eksperymentu o 0.015, 0.06 i 0.044 eV, odpowiednio dla stanów $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$ i $C^2\Sigma^+$. Porównywane metody TDDFT prezentują się różnie. Najlepsze spośród nich wyniki otrzymali Adamo i Barone. Ich rezultaty są niższe od wartości eksperymentalnych o 0.004, 0.22 i 0.018 eV. Pozostałe metody w przypadku niektórych przejść dają wyniki bardzo bliskie eksperymentowi, nawet poniżej 0.01 eV, lecz równocześnie w przypadku innych przejść dają duże błędy, od około 0.5 do ponad 1 eV. Te zestawy wyników, w przeciwieństwie do trzech pierwszych podejść teoretycznych, po pierwsze nie zawsze dają wyniki o dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi, a po drugie dają błędy znacznie różniące się wielkością w przypadku poszczególnych stanów.

5.1.6 Rodnik OH

W niniejszym paragrafie rozważam energie wertykalnych przejść elektronowych do trzech dubletowych i jednego kwartetowego stanu wzbudzonego rodnika OH. Są to jednocześnie wszystkie stany wzbudzone, których energia wertykalnego wzbudzenia wyznaczona w oparciu o metodę EOMCCSDT jest niższa od 10 eV. Takie postępowanie zostało podyktowane próbą wyjaśnienia dużej rozbieżności pomiędzy eksperymentalną i teoretyczną wartością energii wertykalnego wzbudzenia do stanu $B^2\Sigma^+$ - drugiego stanu wzbudzonego, dla którego istnieją dane eksperymentalne.

Dla dwóch stanów dubletowych obliczone przeze mnie wartości zostały zestawione z wartościami doświadczalnymi, a dla dwóch najniższych dubletowych stanów wzbudzonych zostały porównane wartości energii wertykalnych przejść elektronowych dla różnych metod obliczeniowych.

Tabela 5.12. Energie wertykalnych przejść elektronowych (w eV) rodnika OH

| Stan | Model | pVDZ | pVDZ+ | pVTZ | pVTZ+ | pVQZ | pVQZ+ | Eks. ^a |
|----------------|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------------|
| A $^2\Sigma^+$ | SD | 4.356 | 4.182 | 4.198 | 4.142 | 4.149 | 4.127 | |
| | SDT | 4.353 | 4.165 | 4.187 | 4.122 | 4.133 | 4.107 | 4.087 |
| | $\Delta_{T_3}^b$ | 0.003 | 0.017 | 0.011 | 0.020 | 0.016 | 0.020 | |
| a $^4\Sigma^+$ | SD | 8.070 | 7.544 | 8.131 | 7.751 | 8.103 | 7.830 | |
| | SDT | 7.757 | 7.351 | 7.841 | 7.534 | 7.828 | 7.603 | |
| | $\Delta_{T_3}^b$ | 0.313 | 0.193 | 0.290 | 0.217 | 0.275 | 0.227 | |
| B $^2\Sigma^+$ | SD | 8.970 | 8.315 | 8.957 | 8.511 | 8.897 | 8.583 | |
| | SDT | 8.648 | 7.878 | 8.569 | 8.040 | 8.474 | 8.103 | 8.651 |
| | $\Delta_{T_3}^b$ | 0.322 | 0.437 | 0.388 | 0.471 | 0.423 | 0.480 | |
| C $^2\Sigma^+$ | SD | 10.769 | 10.264 | 10.744 | 10.387 | 10.686 | 10.434 | |
| | SDT | 10.341 | 9.840 | 10.275 | 9.906 | 10.200 | 9.939 | |
| | $\Delta_{T_3}^b$ | 0.428 | 0.424 | 0.469 | 0.481 | 0.486 | 0.495 | |

^a Dane pochodzące z pracy [77] zostały przekonwertowane do wartości energii wertykalnych przejść elektronowych [78].

^b Różnica pomiędzy wartością energii CCSD i CCSDT.

Podobnie jak w przypadku poprzednich molekuł użyłem wartości eksperymentalnej długości wiązania, wynoszącej w przypadku tego rodnika 0.96966 Å [77]. OH należy do grupy tych układów molekularnych, dla których użycie metody UHF nie pociąga za sobą powstania kontaminacji spinowej. Zastosowane bazy funkcyjne to bazy Dunninga, standardowe oraz rozszerzone, typu DZ, TZ i QZ. W bazach cc-pVDZ oraz aug-cc-pVDZ został zamrożony najniższy zajęty orbital, a w pozostałych bazach najniższy zajęty oraz najwyższy wirtualny.

Zamieszczone w tabeli 5.12 dane wyraźnie oddzielają stan A $^2\Sigma^+$ od pozostałych. Jest to stan wzbudzony, gdzie konfiguracje wielokrotnie wzbudzone odgrywają

niewielką rolę. Świadczy o tym rozmiar efektu włączenia operatora T_3 , który dla wszystkich zastosowanych baz funkcyjnych zawiera się w przedziale 0.003 - 0.02 eV. W przypadku takich stanów możemy się spodziewać doskonałej zgodności wartości teoretycznych z eksperymentem, jeżeli tylko użyjemy odpowiednio dobrej bazy funkcyjnej. Tak właśnie jest w przypadku stanu $A^2\Sigma^+$ - wartość energii wertykalnego przejścia elektronowego obliczona metodą EOMCCSDT w bazie aug-cc-pVQZ jest wyższa od wartości eksperymentalnej o jedynie 0.02 eV.

Trzy pozostałe stany wzbudzone są dużo bardziej czułe na jakość opisu korelacji elektronowej. Efekty włączenia operatora T_3 w zależności od użytej bazy funkcyjnej wahają się w granicach 0.19 - 0.31, 0.32 - 0.48 i 0.42 - 0.5, odpowiednio dla stanów $a^4\Sigma^+$, $B^2\Sigma^+$ i $C^2\Sigma^+$. Analizując wyniki uzyskane dla tych stanów w poszczególnych bazach funkcyjnych można zauważyć efekt, który opisywałem w tej pracy przy okazji omawiania wyników otrzymanych dla rodnika NH. Chodzi tu o rozbieżność w wynikach uzyskanych w bazach cc-pVQZ i aug-cc-pVDZ. Rozbieżności te wynoszą około 0.2 eV dla stanu kwartetowego i około 0.3 eV dla pozostałych stanów. Są one na tyle duże, że zastosowanie kolejnych baz z szeregu Dunninga nie wydaje się doprowadzić do zbliżonych rezultatów w obu szeregach baz funkcyjnych (o czym świadczą małe różnice w wartości wyników w bazach cc-pVTZ i cc-pVQZ, oraz aug-cc-pVTZ i aug-cc-pVQZ). Jest prawdopodobne, że stany te mają charakter rydbergowski i należałoby wykonać dodatkowe obliczenia z użyciem bazy funkcyjnej przystosowanej do opisu takich stanów.

Tabela 5.13. Energie wertykalnych przejść elektronowych (w eV) rodnika OH w oparciu o różne metody obliczeniowe

| Stan | TDDFT ^a | CASSCF ^b | MRCI ^b | MRCI+Q ^b | SDT | Eks. ^a |
|---------------|--------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------|-------------------|
| $A^2\Sigma^+$ | 4.323 | 4.547 | 4.166 | 4.110 | 4.107 | 4.087 |
| $B^2\Sigma^+$ | 7.967 | | | | 8.103 | 8.651 |

^a [82].

^b [90].

W tabeli 5.13 umieściłem rezultaty opisujące dwa stany wzbudzone rodnika OH, uzyskane dla kilku metod teoretycznych. Dwie z nich to warianty wieloreferencyjnej metody mieszania konfiguracji (MRCI - ang. Multireference Configuration Interaction). Jako MRCI w tabeli 5.13 oznaczone są wyniki otrzymane w oparciu o metodę

MRCI uwzględniającą wzbudzenia pojedyncze i podwójne; jako MRCI+Q oznaczone są wyniki metody MRCI, w których uwzględniono poprawkę Davidsona. Przytoczone są także rezultaty metody CASSCF (ang. Complete Active Space SCF). Metoda TDDFT została już opisana przy okazji omawianych powyżej układów.

W przypadku stanu $A^2\Sigma^+$ wszystkie metody dają wyniki większe od wartości eksperymentalnej. Spośród tych rezultatów najbardziej odbiegają od wartości doświadczalnej wyniki CASSCF (prawie 0.5 eV) oraz TDDFT (o około 0.3 eV). Pozostałe metody dają znacznie lepsze wyniki - wartości otrzymane w oparciu o metodę MRCI odbiegają od eksperymentu o 0.079 eV. Zastosowanie poprawki Davidsona zmniejsza tę rozbieżność do 0.023 eV. Metoda EOMCCSDT daje najlepsze rezultaty, nieco bliższe wartości eksperymentalnej niż pozostałe metody.

Dla stanu $B^2\Sigma^+$ zwraca uwagę duża rozbieżność wartości eksperymentalnej i teoretycznej - energia przejścia otrzymana za pomocą metody EOMCCSDT jest niższa o około 0.65 eV. Metoda TDDFT daje wartość jeszcze niższą niż metoda EOMCCSDT - różnica pomiędzy tymi dwoma wynikami to 0.036 eV. Taka sytuacja po raz kolejny każe domniemywać, że wartość eksperymentalna może wymagać zweryfikowania.

Wykonane przeze mnie obliczenia dostarczyły wyników energii wertykalnych wzbudzeń elektronowych dla stanów, gdzie istnieje mała ilość danych teoretycznych. Wyniki dotyczące najniższego stanu wzbudzonego pokazały bardzo dobrą zgodność z eksperymentem, na poziomie porównywalnym z wariantami wieloreferencyjnego CI.

5.2 Układy trójatomowe.

5.2.1 Rodnik C_2H

Zagadnienia dotyczące rodnika C_2H przedstawione w niniejszym paragrafie to wertykalne oraz adiabatyczne energie przejść elektronowych. Wyzaczyłem cztery najniższe wartości przejść wertykalnych oraz sześć najniższych wartości przejść adiabatycznych, oraz parametry strukturalne dotyczące tych dziesięciu stanów wzbudzonych i stanu podstawowego. Niektóre z przejść adiabatycznych zostały porównane z danymi eksperymentalnymi. Dla najniższego stanu wzbudzonego rodnika etynlowego zestawilem wartości energii przejścia adiabatycznego oraz geometrii, otrzy-

mane w oparciu o różne metody teoretyczne.

W przypadku rodnika C_2H pierwszym zadaniem było ustalenie, jaką strukturę ma stan podstawowy. Moje obliczenia pozostały w zgodzie z danymi doświadczalnymi i wynikami teoretycznymi innych autorów wykazując, iż najniższy ze stanów posiadających strukturę liniową jest położony prawie 4 eV poniżej najniższego stanu o strukturze kątovej. Stanem podstawowym okazał się zatem stan $X\ ^2\Sigma^+$. Wartości długości wiązań uzyskane w wyniku optymalizacji metodą CCSDT-3 posłużyły do obliczeń energii wertykalnych przejść elektronowych. W przypadku stanów wzbudzonych o strukturze kątovej metoda wyznaczania geometrii była następująca: najniższy stan wzbudzony był znajdowany w wyniku optymalizacji metodą sprzężonych klasterów, a każdy następny - stosując metodę EOM. Wszystkie obliczenia zostały wykonane w bazie PBS. W obliczeniach posthartreefockowskich zamrożone były dwa najniższe orbitale zajęte i dwa najwyższe orbitale wirtualne. Zastosowana została funkcja referencyjna ROHF.

Tabela 5.14. Porównanie energii wertykalnych przejść elektronowych (w eV) rodnika C_2H wyznaczonych metodami EOMCCSD i EOMCCSDT

| Stan | EOMCCSD | $\Delta_{T_3}^a$ | EOMCCSDT |
|----------------|---------|------------------|----------|
| A $^2\Pi$ | 0.608 | 0.032 | 0.576 |
| a $^4\Sigma^+$ | 5.064 | 0.261 | 4.803 |
| b $^4\Delta$ | 6.209 | 0.268 | 5.941 |
| c $^4\Sigma^+$ | 7.001 | 0.303 | 6.698 |

^a Oznacza różnicę pomiędzy wartościami uzyskanymi w oparciu o metody EOMCCSD i EOMCCSDT.

W tabeli 5.14 zestawione zostały wartości energii wertykalnych przejść elektronowych do czterech stanów wzbudzonych rodnika C_2H . Najniższy stan wzbudzony jest stanem dubletowym, pozostałe to stany kwartetowe. Efekt włączenia wzbudzeń trzykrotnych jest bardzo mały w przypadku stanu A $^2\Pi$. Pozostałe trzy stany wzbudzone są w większym stopniu zależne od poziomu uwzględnienia korelacji elektronowej. Dla tych stanów efekt operatora T_3 jest podobny i zmienia się od około 0.27 do około 0.3 eV.

W zagadnieniach dotyczących geometrii stanów wzbudzonych i energii adia-

Tabela 5.15. Geometria stanu podstawowego i stanów wzbudzonych oraz energie adiabatycznych przejść elektronowych rodnika C₂H (długości wiązań w Å, energie w eV) w oparciu o różne metody teoretyczne.

| Stan | Par. | CCSD | CCSDT-3 | RCCSD(T) ^a | | E _a ^D | E _a ^T | Eks ^b . |
|-------------------------------|------------------|-------|---------|-----------------------|-------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------|
| | | PBS | | pVTZ | CBS | | | |
| X ² Σ ⁺ | R _{CH} | 1.083 | 1.085 | 1.065 | 1.064 | | | |
| | R _{CC} | 1.230 | 1.234 | 1.215 | 1.209 | | | |
| A ² Π | R _{CH} | 1.091 | 1.092 | 1.072 | 1.071 | 0.380 | 0.361 | 0.458 |
| | R _{CC} | 1.306 | 1.297 | 1.295 | 1.289 | | | |
| a ⁴ A'' | R _{CH} | 1.130 | 1.131 | | | 4.048 | 3.843 | 3.640 |
| | R _{CC} | 1.454 | 1.464 | | | | | |
| | α _{CCH} | 118.1 | 117.8 | | | | | |
| b ⁴ Σ ⁺ | R _{CH} | 1.086 | 1.087 | | | 4.295 | 3.954 | |
| | R _{CC} | 1.381 | 1.392 | | | | | |
| c ⁴ A' | R _{CH} | 1.110 | 1.112 | | | 4.163 | 3.992 | |
| | R _{CC} | 1.378 | 1.373 | | | | | |
| | α _{CCH} | 127.0 | 127.3 | | | | | |
| B ² A'' | R _{CH} | 1.136 | 1.137 | | | 4.795 | 4.634 | |
| | R _{CC} | 1.463 | 1.480 | | | | | |
| | α _{CCH} | 116.6 | 116.8 | | | | | |
| C ² A' | R _{CH} | 1.117 | 1.121 | | | 4.728 | 4.703 | |
| | R _{CC} | 1.440 | 1.451 | | | | | |
| | α _{CCH} | 126.5 | 126.0 | | | | | |

^a [91].

^b [77].

batycznych przejść elektronowych będą się odnosił do wyników otrzymanych przez Woona [91] w oparciu o trzy metody teoretyczne. Pierwsza z nich to ograniczona metoda sprzężonych klasterów RCCSD(T) [92], gdzie jako funkcji falowej użyto funkcji RHF zerowego rzędu. Kolejną jest wewnętrznie skontraktowana wieloreferencyjna metoda mieszania konfiguracji [93], oznaczona skrótem CMRCI, gdzie funkcją referencyjną była funkcja otrzymana w oparciu o metodę CASSCF. Ostatnia metoda to wariant modelu CMRCI rozszerzony o poprawkę Davidsona (CMRCI+Q) [94]. Spośród tych obliczeń cytuję wyniki wykonane w bazie cc-pVTZ (jako bazie najbliższej rozmiarowo bazie PBS spośród użytych przez Woona) oraz oznaczane skrótem CBS wyniki otrzymane jako rezultat ekstrapolacji do bazy nieskończonej. Ekstrapolacja ta została wykonana w oparciu o wyniki otrzymane w bazach cc-pVDZ, cc-pVTZ i cc-pVQZ.

Dane dotyczące geometrii i energii adiabatycznych przejść elektronowych zostały zebrane w tabeli 5.15. Geometrie były optymalizowane metodami CCSD i CCSDT-3 (lub odpowiednimi wariantami EOM). Energia przejścia adiabatycznego oznaczana jako E_a^D to energia wyznaczona metodą CCSD lub EOMCCSD. Energia oznaczona jako E_a^T była obliczana z uwzględnieniem pełnych wzbudzeń trzykrotnych, przy użyciu geometrii otrzymanej metodą CCSDT-3 (sposób ten jest dokładniej opisany w paragrafie 5.3.1).

Zebrane dane strukturalne opisujące siedem stanów rodnika etynylowego pokazują, iż w zdecydowanej większości przypadków, gdy przechodzimy od metody CCSD do metody CCSDT-3, długości wiązań rosną, a wartości kątów maleją. Efekt ten jest znacznie mniejszy dla wiązania C - H niż dla wiązania C - C. W przypadku wiązania C - H długość we wszystkich przypadkach zwiększa się nieznacznie, od 0.001 do 0.004 Å. Dla wiązania C - C zmiana długości waha się od 0.004 do 0.017 Å, przy czym nie w każdym przypadku długość wiązania się zwiększa. W porównaniu ze stanem podstawowym stany wzbudzone w każdym przypadku mają dłuższe wiązania. Także tutaj efekt ten jest znacznie większy w przypadku wiązania pomiędzy atomami węgla, niż dla wiązania węgiel - wodór. Największe różnice w geometrii w porównaniu ze stanem podstawowym wykazują oba stany o symetrii A'' , gdzie wiązanie C - H jest dłuższe o około 0.05 Å, a wiązanie C - C o około 0.25 Å. W porównaniu z metodą RCCSD(T) metoda CCSDT-3 daje dłuższe wiązania, o od 0.002 do 0.02 Å. Analizując rezultaty metody RCCSD(T) można zauważyć, iż różnica pomiędzy wynikami otrzymanymi w bazie cc-pVTZ a wynikami

ekstrapolowanymi do bazy nieskończonej nie jest znaczna - długość wiązania zmniejsza się o 0.001 i 0.006 Å, odpowiednio dla wiązania C - H i C - C.

Tabela 5.16. Energie adiabatycznych przejść elektronowych (w eV) dla stanu A $^2\Pi$ rodnika C_2H w oparciu o różne metody obliczeniowe.

| CMRCI ^a | | CMRCI+Q ^a | | RCCSD(T) ^a | | CCSD | CCSDT | Eks. ^b |
|--------------------|-------|----------------------|-------|-----------------------|-------|-------|-------|-------------------|
| pVTZ | CBS | pVTZ | CBS | pVTZ | CBS | PBS | | |
| 0.442 | 0.465 | 0.393 | 0.411 | 0.402 | 0.423 | 0.380 | 0.361 | 0.458 |

^a [91].

^b [77].

Wartości energii adiabatycznych przejść elektronowych pokazują, że w przypadku rodnika C_2H mamy jeden dubletowy stan wzbudzony położony energetycznie bardzo blisko stanu podstawowego, następnie grupę trzech stanów kwartetowych umiejscowionych bardzo blisko siebie i niecałe 4 eV powyżej stanu podstawowego, a o 0.6-0.7 eV wyżej od nich kolejne dwa bliskie sobie stany dubletowe. Efekt operatora T_3 w przypadku czterech najniższych stanów wzbudzonych wygląda podobnie jak przy energiach wertykalnych przejść elektronowych - efekt ten jest niewielki w przypadku najniższego stanu, A $^2\Pi$, i zwiększa się w przypadku pozostałych stanów, wynosząc od około 0.17 do około 0.35 eV. W tym przedziale zawiera się również efekt włączenia wzbudzeń trzykrotnych dla stanu B $^2A''$. Ostatni ze stanów, C $^2A'$, wykazuje niewielką wartość omawianego efektu. W każdym przypadku metoda EOMCCSDT dała niższą wartość energii adiabatycznego przejścia elektronowego, niż metoda EOMCCSD.

W tabeli 5.16 zamieściłem porównanie wyników metod EOMCCSD i EOMCCSDT z trzema innymi metodami teoretycznymi. Wyniki wszystkich metod są niższe od wartości doświadczalnej. Nieoczekiwanie największą rozbieżność względem eksperymentu mają wyniki EOMCCSD i EOMCCSDT. Także inne wyniki cytowane przez Woon (0.453 - Kraemer i in. [95], 0.440 - Koures i in. [96], 0.409 - Thümmel i in. [97]) znajdują się bliżej wartości eksperymentalnej niż rezultat EOMCCSDT. Biorąc pod uwagę, że lepszy wynik osiąga metoda RCCSD(T) (gdzie przecież mamy do czynienia z uwzględnieniem wzbudzeń trzykrotnych w przybliżony sposób), można przypuszczać, że taka sytuacja jest spowodowana efektem bazy lub niedokładnością wartości eksperymentalnej. Uwzględnienie lepszej bazy (i tej samej

w przypadku wszystkich metod) pokazałoby dopiero rzeczywistą sytuację opisu teoretycznego tego stanu wzbudzonego. Na tę sytuację może też mieć wpływ fakt, iż geometria jest wyznaczona za pomocą metody CCSDT-3. Niemniej jednak biorąc pod uwagę, że ten stan jest przejściem, które ma zdecydowanie pojedynczy charakter, nie należy oczekiwać, aby uwzględnienie pełnych wzbudzeń trzykrotnych przy optymalizacji geometrii wpłynęło znacznie na wynik.

Przedstawione rezultaty dostarczają cennych danych dotyczących rodnika, dla którego istnieje bardzo mało danych doświadczalnych. Porównanie z eksperymentem oraz innymi metodami teoretycznymi dla tych stanów, dla których to jest możliwe, wypada dla metody EOMCCSDT bardzo dobrze.

5.3 Układy wieloatomowe.

5.3.1 Kation $C_2H_2^+$

Spośród licznych zagadnień związanych z kationem $C_2H_2^+$ wybrałem kilka do zbadania za pomocą metody EOM. Na wybór ten wpłynęła przede wszystkim obecność tych właśnie zagadnień w literaturze naukowej, co stworzyło możliwość porównania stanowiącej przedmiot mojej rozprawy doktorskiej metody z innymi podejściami.

Energie wertykalnych przejść elektronowych odniosłem do kilku obliczeń innych autorów. Są to obliczenia wykonane za pomocą metod SCF i PNO CEPA (ang. Pair Natural Orbitals Coupled Electron Pair Approximation) [98], obliczenia wieloatomowe z użyciem funkcji Greena [99], oraz kombinacji metod CASSCF i MRCI [100,101]. Wymienione powyżej obliczenia były przeprowadzane w innych bazach niż zastosowane przeze mnie. Dodatkowo przeprowadziłem obliczenia mające na celu bezpośrednie porównanie metod EOMCCSD, EOMCCSDT i MRCI - wyniki do porównania zaczerpnąłem z pracy Perića i in. [102]. Kolejnym elementem pracy nad kationem $C_2H_2^+$ było wyznaczenie geometrii równowagowej stanu podstawowego i stanów wzbudzonych oraz obliczenie energii adiabatycznych przejść elektronowych. Tutaj dane porównałem, oprócz wymienionych wyżej metod SCF i PNO CEPA [98] oraz CASSCF i MRCI [100,101], z wynikami metody SCF i MCSCF [103], oraz z danymi wykorzystującymi również metody CASSCF oraz MRCI, zaczerpniętymi z pracy Kraemera i in. [104]. Podobnie jak w przypadku wertykalnych przejść elektronowych wykonałem dodatkowe obliczenia metodami EOMCCSD i EOMCCSDT

w tej samej bazie, której użyto w obliczeniach metodą MRCI [105].

W obliczeniach energii wertykalnych przejść elektronowych zastosowałem bazę PBS, dwie bazy Dunninga: aug-cc-pVDZ i aug-cc-pVTZ oraz bazę skonstruowaną przez Widmarka i in. [106], którą będę oznaczał skrótem WMR. Baza WMR dla atomu węgla jest zbudowana z funkcji 14s, 9p, 4d, 3f skontraktowanych do 6s, 5p, 3d, 1f; dla atomu wodoru jest to 8s, 4p, 3d skontraktowane do 4s, 2p, 1d. Użyłem geometrii zastosowanej w obliczeniach MRCI [107]: cząsteczka jest liniowa, długość wiązania C - C wynosi 1.2541 Å, a wiązania C - H 1.0795 Å. We wszystkich obliczeniach użyłem funkcji referencyjnej opartej na metodzie ROHF. W bazie aug-cc-pVDZ zamrożone zostały dwa najniższe orbitale zajęte, w pozostałych bazach zamrożone zostały dodatkowo dwa najwyższe orbitale wirtualne.

Tabela 5.17. Porównanie energii wertykalnych przejść elektronowych (w eV) dla kationu $C_2H_2^+$ wyznaczonych metodami EOMCCSD, EOMCCSDT i MRCI

| Stan | MRCI ^a | CCSD | $\Delta_{T_3}^b$ | CCSDT |
|------------------|-------------------|-------|------------------|-------|
| A $^2\Sigma_g^+$ | 5.67 | 5.83 | 0.14 | 5.69 |
| B $^2\Pi_g$ | 6.10 | 6.73 | 0.55 | 6.18 |
| C $^2\Phi_g$ | 7.00 | 8.94 | 1.83 | 7.11 |
| D $^2\Sigma_u^+$ | 7.55 | 7.91 | 0.27 | 7.64 |
| E $^2\Pi_g$ | 8.15 | 10.74 | 2.40 | 8.34 |

^a [102].

^b Oznacza różnicę pomiędzy wartościami uzyskanymi w oparciu o metody EOMCCSD i EOMCCSDT.

W tabeli 5.17 zamieściłem energie wertykalnych przejść elektronowych wyznaczonych w bazie WMR. Porównanie z metodą MRCI wskazuje na pewną regularność - metoda EOMCCSDT daje rezultaty wyższe o 0.02 - 0.019 eV od wieloreferencyjnego CI, przy czym daje się zauważyć pewna korelacja między charakterem wzbudzenia (o którym świadczy efekt operatora T_3) a różnicą MRCI - EOMCCSDT: oba efekty są wprost proporcjonalne do siebie. Sam efekt wzbudzeń trzykrotnych w przypadku omawianego układu jest duży, największy dla przejść do stanów C $^2\Phi_g$ i E $^2\Pi_g$, gdzie wynosi odpowiednio 1.83 i 2.40 eV. W przypadku tych dwóch stanów metoda EOMCCSD zawodzi, w przypadku pozostałych przejść daje lepsze rezultaty, niem-

niej jednak wyniki te są obarczone błędem rzędu kilku dziesiątych elektronowolta.

Tabela 5.18. Energie wertykalnych przejść elektronowych dla kationu $C_2H_2^+$ w oparciu o różne metody obliczeniowe; energia metody EOMCCSDT w eV, wyniki pozostałych metod przedstawione jako różnica pomiędzy energią danej metody a energią EOMCCSDT (w eV); oznaczenie danej metody stanowi jej odnośnik literaturowy

| | a $^4\Pi_g$ | A $^2\Sigma_g^+$ | B $^2\Pi_g$ | C $^2\Phi_g$ | D $^2\Sigma_u^+$ | E $^2\Pi_g$ |
|----------|-------------|------------------|-------------|--------------|------------------|-------------|
| EOMCCSDT | 5.45 | 5.69 | 6.19 | 7.12 | 7.64 | 8.35 |
| [102] | | -0.02 | -0.09 | -0.12 | -0.09 | -0.20 |
| [98] | | 0.44 | | | 0.42 | |
| [99] | | 0.23 | | | 0.19 | |
| [100] | 0.10 | -0.19 | 0.11 | | -0.44 | |
| [101] | | 0.05 | -0.07 | | 0.42 | |

Tabela 5.18 zawiera wyniki metody EOMCCSDT dla największej z zastosowanych baz funkcyjnych, aug-cc-pVTZ, zestawione z rezultatami innych metod. Największe rozbieżności, wynoszące około 0.4 eV, występują w przypadku, gdy do obliczeń użyto metod SCF i PNO CEPA. Podobne różnice mają miejsce dla stanu D $^2\Sigma_u^+$ w przypadku dwóch zastosowań metody MRCI. Metoda wykorzystująca funkcje Greena daje wyniki wyższe o około 0.2 eV, natomiast pozostałe rezultaty odbiegają od wyników metody EOMCCSDT o około 0.1 eV. Z uwagi na brak danych eksperymentalnych trudno udzielić tu jednoznacznej odpowiedzi na pytanie, które rezultaty są bliższe wartościom prawdziwym.

Efekt bazy funkcyjnej można prześledzić na podstawie wyników zamieszczonych w tabeli 5.19. W przypadku rozważanych sześciu energii wertykalnych przejść elektronowych jest on bardzo mały - w każdym przypadku rozbieżności pomiędzy wynikami otrzymanymi w różnych bazach wynoszą co najwyżej kilka setnych części elektronowolta. Jeszcze mniejsze zmiany wartości wykazuje w trzech rozpatrywanych bazach efekt wzbudzeń trzykrotnych. Wyniki te wskazują, że do poprawnego opisu omawianych energii wertykalnych przejść elektronowych nie potrzeba bardzo dużych baz funkcyjnych i użycie bazy aug-cc-pVTZ wpłynęło na wyniki w minimal-

Tabela 5.19. Energie wertykalnych przejść elektronowych (w eV) dla kationu $C_2H_2^+$ dla różnych baz funkcyjnych w oparciu o metodę EOMCC

| Stan | SD | SDT | SD | SDT | SD | SDT | SD | SDT |
|------------------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| | WMR | | PBS | | pVDZ+ | | pVTZ+ | |
| a $^4\Pi_g$ | 5.56 | 5.44 | 5.54 | 5.36 | 5.58 | 5.41 | 5.57 | 5.45 |
| A $^2\Sigma_g^+$ | 5.83 | 5.69 | 5.78 | 5.66 | 5.82 | 5.70 | 5.83 | 5.69 |
| B $^2\Pi_g$ | 6.73 | 6.18 | 6.74 | 6.16 | 6.77 | 6.19 | 6.74 | 6.19 |
| C $^2\Phi_g$ | 8.94 | 7.11 | 8.62 | 7.19 | 8.65 | 7.22 | 8.94 | 7.12 |
| D $^2\Sigma_u^+$ | 7.91 | 7.64 | 7.88 | 7.62 | 7.89 | 7.63 | 7.91 | 7.64 |
| E $^2\Pi_g$ | 10.74 | 8.34 | 10.38 | 8.41 | 10.40 | 8.42 | 10.73 | 8.35 |

nym stopniu.

Kolejnym zagadnieniem dotyczącym kationu $C_2H_2^+$ były energie adiabatycznych przejść elektronowych, w przypadku których konieczne jest wyznaczenie geometrii rozpatrywanych stanów wzbudzonych. Oprócz baz aug-cc-pVDZ i aug-cc-pVTZ zastosowałem bazę funkcyjną (będę ją oznaczał jako baza A) użytą w pracy Perića i in. [105] do obliczeń dotyczących dwóch stanów wzbudzonych kationu $C_2H_2^+$. Baza A dla atomu węgla składa się z funkcji 9s, 5p, które zaproponował Huzinaga [108], skontraktowanych przez Dunninga do 4s, 3p [109]; dodatkowo baza A jest rozszerzona o jedną funkcję typu p i dwie funkcje typu d (wykładniki wynoszą odpowiednio 0.034, 0.35 i 1.45). Dla atomu węgla baza A zbudowana jest z funkcji 8s, 2p skontraktowanych do 5s, 2p [110] i poszerzona o trzy funkcje typu s o wykładnikach 0.02, 0.018 i 0.006. Sposób wyznaczania geometrii stanu wzbudzonego i energii adiabatycznych przejść elektronowych na poziomie wzbudzeń pojedynczych i podwójnych jest standardowy - geometria stanu podstawowego jest wyznaczona przez optymalizację metodą CCSD, geometria stanu wzbudzonego jest wyznaczona przez optymalizację metodą EOMCCSD. Na poziomie wzbudzeń pojedynczych, podwójnych i potrójnych tym sposobem posługuję się tylko w bazie aug-cc-pVDZ. W obu większych bazach (jak również w bazie aug-cc-pVDZ dla porównania efektów) używam innego sposobu: optymalną geometrię danego stanu wyznaczam metodą CCSDT-3 (w przypadku stanu podstawowego) lub EOMCCSDT-3 (w przypadku

stanów wzbudzonych), a następnie wyznaczam energię dla tej geometrii używając metody z pełnym włączeniem wzbudzeń trzykrotnych (CCSDT lub EOMCCSDT). Taki sposób postępowania został podyktowany względami ekonomicznymi - z jednej strony optymalizacja geometrii w większych bazach dla tego układu pochłonięłaby bardzo dużo czasu, a z drugiej strony geometria wyznaczona za pomocą przybliżonego wariantu CCSDT-3 jest dość bliska geometrii wyznaczonej przy użyciu pełnej metody CCSDT.

Podobnie jak w przypadku energii wertykalnych przejść elektronowych tutaj również porównałem rezultaty EOMCCSDT z wynikami innych metod, które zostały już przybliżone przy opisie wertykalnych przejść elektronowych, oraz z danymi eksperymentalnymi - dotyczy to geometrii stanu podstawowego i geometrii oraz energii adiabatycznych przejść elektronowych do stanów A 2A_g i B ${}^2\Sigma_u^+$. Dane wyliczone dla dwóch stanów o symetrii ${}^2\Sigma_g^+$ są próbą odniesienia się do wartości eksperymentalnej geometrii i energii przejścia do tego stanu. Najprawdopodobniej jest to pierwsza teoretyczna próba analizy tego stanu, gdyż nie udało mi się dotrzeć do żadnej pracy, która dotyczyłaby tego zagadnienia.

Zestawienie geometrii stanu podstawowego i czterech stanów wzbudzonych kationu $C_2H_2^+$ zamieszczone w tabeli 5.20 pokazuje wpływ poziomu korelacji elektronowej oraz rozmiaru bazy funkcyjnej na dane strukturalne. Widzimy, iż wraz ze wzrostem poziomu korelacji elektronowej długości wiązań rosną, a kąty maleją. Zwiększanie rozmiaru bazy funkcyjnej powoduje natomiast efekt przeciwny. Efekty te różnią się w zależności od rodzaju parametru strukturalnego; zależą też od stanu, którego dotyczą. Znacznie silniejszy wpływ bazy i korelacji elektronowej na długość wiązania można zaobserwować dla wiązania węgiel - węgiel. Efekt ten jest zawsze kilkakrotnie większy niż w przypadku wiązania węgiel - wodór. Natomiast sam efekt zmiany geometrii wraz z przejściem do bardziej zaawansowanej korelacyjnie metody jest bardzo podobny w obu zastosowanych bazach funkcyjnych. Dla wiązania C - C wielkość efektu związanego z przejściem od metody CCSD do metody CCSDT-3 w przypadku pięciu rozpatrywanych stanów kationu $C_2H_2^+$ wynosi 0.005, 0.01, 0.008, 0.022 oraz 0.011 Å, odpowiednio dla stanów X ${}^2\Pi_u$, A 2A_g , B ${}^2\Sigma_u^+$, D ${}^2\Sigma_g^+$ oraz C ${}^2\Sigma_g^+$. Jeżeli zastosujemy pełne wzbudzenia trzykrotne, efekt ten zmieni się już dużo mniej - w przypadku czterech pierwszych omawianych stanów od 0.001 - 0.006 Å. Jedynie stan D ${}^2\Sigma_g^+$ wykazuje pewne anomalie w przypadku wiązania C - H, gdyż wiązanie to bardziej wydłuża się dla efektu CCSDT-3 - CCSDT, niż dla efektu CCSD

Tabela 5.20. Geometria stanu podstawowego i stanów wzbudzonych kationu $C_2H_2^+$ (długości wiązań w Å, wartości kątów w stopniach)

| Stan | Par. | CCSD | CCSDT-3 | CCSDT | CCSD | CCSDT-3 | Eks. |
|------------------|----------------|-------------|---------|-------|-------------|---------|--------------------|
| | | aug-cc-pVDZ | | | aug-cc-pVTZ | | |
| X $^2\Pi_u$ | R_{CH} | 1.093 | 1.094 | 1.094 | 1.078 | 1.079 | 1.078 ^a |
| | R_{CC} | 1.268 | 1.273 | 1.274 | 1.249 | 1.254 | 1.252 ^a |
| A 2A_g | R_{CH} | 1.182 | 1.185 | 1.187 | 1.170 | 1.173 | |
| | R_{CC} | 1.298 | 1.307 | 1.309 | 1.275 | 1.285 | |
| | α_{CCH} | 109.7 | 108.0 | 107.9 | 110.2 | 108.4 | |
| B $^2\Sigma_u^+$ | R_{CH} | 1.212 | 1.214 | 1.215 | 1.199 | 1.201 | 1.271 ^b |
| | R_{CC} | 1.211 | 1.218 | 1.222 | 1.189 | 1.197 | 1.191 ^b |
| D $^2\Sigma_g^+$ | R_{CH} | 1.180 | 1.196 | 1.237 | 1.166 | 1.186 | |
| | R_{CC} | 1.324 | 1.346 | 1.352 | 1.304 | 1.326 | |
| | | | | | baza A | | |
| C $^2\Sigma_g^+$ | R_{CH} | | | | 1.152 | 1.153 | 1.088 ^c |
| | R_{CC} | | | | 1.321 | 1.332 | 1.439 ^c |

^a [111].

^b [112].

^c [113].

- CCSDT-3. Prawdopodobnie jest to związanie z charakterem przejścia, które jest zdominowane przez wzbudzenia dwukrotne i wyższe. Wpływ bazy funkcyjnej jest nieco większy dla wiązania C - C (0.019 - 0.022 Å) niż dla wiązania C - H (0.01 - 0.015 Å) - wartości są porównane dla metody CCSDT-3. Parametry wyznaczone w bazie aug-cc-pVTZ w oparciu o metodę CCSDT-3 dla stanu podstawowego bardzo dobrze zgadzają się z eksperymentem - wartość teoretyczna jest większa od eksperymentalnej o 0.001 i 0.002 Å, odpowiednio dla wiązania C - H i C - C. W przypadku stanu B $^2\Sigma_u^+$ dobrze zgadza się z eksperymentem długość wiązania C - C (różnica 0.006 Å), natomiast znaczna rozbieżność między teorią a eksperymentem ma miejsce w przypadku wiązania C - H. W świetle wyników innych metod teoretycznych, które

dają podobne, odległe od danych eksperymentalnych wyniki, nasuwa się wniosek o podważenie wiarygodności tej danej eksperymentalnej, co zrobili Perić i in. [107].

Na podstawie danych zamieszczonych w tabeli 5.21 możemy przeprowadzić analogiczną do powyższej analizę, tym razem dotyczącą energii adiabatycznych przejść elektronowych. W bazie aug-cc-pVDZ zastosowałem trzy warianty obliczeń: obliczenia oparte na metodzie CCSD, obliczenia oparte na metodzie CCSDT, ale z użyciem geometrii zoptymalizowanej w oparciu o metodę CCSDT-3, wreszcie obliczenia, gdzie geometria była optymalizowana przy użyciu pełnej metody CCSDT. W przypadku stanów A 2A_g i B $^2\Sigma_u^+$ zastosowanie geometrii przybliżonej przez metodę CCSDT-3 było uzasadnione: różnice są mniejsze niż 0.01 eV. W przypadku stanu D $^2\Sigma_g^+$ rozbieżność jest znacznie większa i wynosi 0.13 eV. Natomiast energie otrzymane w oparciu o metodę CCSD są wyższe od wyników obliczeń bazujących na geometrii CCSDT-3 o 0.24, 0.21 i 1.24 eV, odpowiednio dla stanów A 2A_g , B $^2\Sigma_u^+$ i D $^2\Sigma_g^+$. Przejście od bazy aug-cc-pVDZ do bazy aug-cc-pVTZ podwyższa energie stanów A 2A_g i D $^2\Sigma_g^+$ o około 0.2 eV. Dla stanu B $^2\Sigma_u^+$ efekt ten jest znikomy. Można tu jeszcze dokonać porównania z bazą A, która rozmiarowo lokuje się pomiędzy bazami aug-cc-pVDZ i aug-cc-pVTZ. Baza ta dodatkowo podwyższa wyniki o około 0.1 eV.

Tabela 5.21. Energie adiabatycznych przejść elektronowych dla kationu $C_2H_2^+$ (w eV)

| Stan | MRCI | SD | SDT | SD | SDT | SDT _f ^a | SD | SDT | Eks. |
|------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|----------|-------|--------------------|
| | Basis A | | | pVDZ+ | | | cc-pVTZ+ | | |
| A 2A_g | 4.70 | 5.07 | 4.83 | 4.83 | 4.59 | 4.59 | 5.00 | 4.75 | 4.85 ^b |
| B $^2\Sigma_u^+$ | 7.06 | 7.41 | 7.21 | 7.31 | 7.10 | 7.10 | 7.31 | 7.10 | 6.99 ^c |
| C $^2\Sigma_g^+$ | | 12.16 | 11.72 | | | | | | 11.46 ^d |
| D $^2\Sigma_g^+$ | | | | 13.14 | 11.90 | 11.77 | 13.37 | 12.17 | |

^a Energia jest obliczona na bazie geometrii wyznaczonej za pomocą pełnej metody CCSDT.

^b [114]

^c [112].

^d [113].

W przypadku stanu A 2A_g mamy sytuację, gdzie zastosowanie bardziej zaawansowanej metody oddala nas od eksperymentu. Wyjaśnia to analiza efektu bazy funkcyjnej - efekt ten w przypadku omawianego stanu polega na podwyższeniu energii wzbudzenia przy przejściu do bazy lepiej opisującej dany stan wzbudzony. Spośród trzech zastosowanych baz funkcyjnych wyniki najbliższe danym eksperymentalnym daje baza A (0.02 eV różnicy) i to ona wydaje się najlepiej opisywać stan A 2A_g . Dla stanu B ${}^2\Sigma_u^+$ sytuacja jest nieco inna. Wprawdzie wzrost energii przejścia wraz ze zmianą bazy funkcyjnej ma podobną tendencję jak w przypadku poprzednio omawianego stanu, jednak tutaj wszystkie rezultaty są wyższe od wartości eksperymentalnej, a w związku z tym w bazie A otrzymujemy wyniki odleglejsze od eksperymentu niż w dwóch pozostałych bazach. W przypadku tego stanu najlepsze wyniki daje baza aug-cc-pVTZ - różnica między wartością eksperymentalną wynosi 0.11 eV. Być może mamy tu do czynienia z sytuacją, w której baza A dobrze opisuje stan A 2A_g , a nieco gorzej stan B ${}^2\Sigma_u^+$. Jest też prawdopodobne inne wyjaśnienie - baza A cechuje się zawyżaniem wyników; w przypadku stanu A 2A_g błąd ten działa *in plus*, a w przypadku stanu B ${}^2\Sigma_u^+$ pogarsza wynik. Aby odpowiedzieć jednoznacznie, z którą sytuacją mamy tu do czynienia, należałoby wykonać więcej obliczeń z użyciem zarówno bazy A, jak i innych baz funkcyjnych.

Dodatkowego osobnego omówienia wymagają stany C ${}^2\Sigma_g^+$ i D ${}^2\Sigma_g^+$. Jak już zostało wspomniane powyżej, oba stany zostały obliczone jako wynik poszukiwań trzeciego stanu wzbudzonego kationu acetyleny, dla którego zostały przeprowadzone pomiary eksperymentalne [113]. Stan ten, o symetrii ${}^2\Sigma_g^+$, został osiągnięty przez autorów eksperymentu poprzez usunięcie elektronu z orbitalu $2\sigma_g$ cząsteczki acetyleny. Prowadzone przeze mnie obliczenia w rozszerzonych bazach Dunninga dostarczyły danych dla stanu D ${}^2\Sigma_g^+$. Jest to przejście zdominowane przez konfiguracje wielokrotnie wzbudzone i posiadające zbliżone do poszukiwanego stanu obsadzenie orbitali. Niestety otrzymana energia wzbudzenia w bazie aug-cc-pVTZ w oparciu o metodę EOMCCSDT jest zawyżona o 0.71 eV, przy czym w większej bazie funkcyjnej ten błąd jeszcze powiększy się, na co wskazuje różnica w wynikach dla baz aug-cc-pVDZ i aug-cc-pVTZ. Jeszcze gorzej wypada porównanie otrzymanych danych strukturalnych dla tego stanu: wiązanie C - H jest dłuższe o około 0.1 Å od wartości eksperymentalnej, a wiązanie C - C jest od tej wartości krótsze o około 0.11 Å. Rozbieżności tych danych są zbyt duże, aby mogły być zrzucane na karb niedoskonałości metody lub niedoskonałości bazy funkcyjnej.

Tabela 5.22. Geometrie (w Å i stopniach) stanu podstawowego i stanów wzbudzonych oraz energie adiabatycznych przejść elektronowych (w eV) kationu $C_2H_2^+$ w oparciu o różne metody obliczeniowe

| Met. | X $^2\Pi_u$ | | A 2A_g | | | | B $^2\Sigma_u^+$ | | |
|-------|--------------------|--------------------|-----------|----------|----------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| | R_{CH} | R_{CC} | R_{CH} | R_{CC} | α_{CCH} | T_e | R_{CH} | R_{CC} | T_e |
| SDT-3 | 1.079 | 1.254 | 1.173 | 1.285 | 108.4 | 4.75 | 1.201 | 1.197 | 7.10 |
| [105] | 1.08 | 1.25 | 1.18 | 1.28 | 110 | 4.70 | 1.18 | 1.20 | 7.06 |
| [100] | 1.079 | 1.251 | 1.180 | 1.263 | 112 | 4.81 | 1.191 | 1.193 | 7.2 |
| [103] | 1.082 | 1.259 | | | | | | | |
| [104] | 1.079 | 1.251 | | | | | | | |
| [101] | | | 1.171 | 1.283 | 108 | 4.79 | | | |
| Eks. | 1.078 ^a | 1.252 ^a | | | | 4.85 ^c | 1.271 ^b | 1.191 ^b | 6.99 ^d |

^a [111].

^b [112].

^c [114].

^d [112].

W obliczeniach dotyczących tego zagadnienia pojawiał się jeszcze stan o tej samej symetrii i podobnym obsadzeniu orbitali, położony energetycznie nieco niżej od poprzednio opisanego. Jednak tego stanu nie udało mi się zoptymalizować w żadnej ze stosowanych baz Dunninga. Próby osiągnięcia zbieżności dla tego stanu w innych bazach powiodły się w przypadku bazy A. Otrzymana energia przejścia elektronowego dla metody EOMCCSDT jest wyższa od wartości eksperymentalnej o 0.26 eV. Biorąc pod uwagę fakt, że baza A cechowała się zawyżaniem rezultatów, należy uznać tę zgodność za dobrą. Nie wypada natomiast dobrze porównanie danych strukturalnych. Wprawdzie rozbieżności są nieco mniejsze niż w przypadku stanu D $^2\Sigma_g^+$, jednak są ciągle zbyt duże (wiązanie C - H zbyt krótkie o 0.075 Å, wiązanie C - C zbyt długie o 0.093 Å), aby winić za to niedoskonałość zastosowanego przybliżenia teoretycznego. Być może strukturalne dane eksperymentalne zostały wyznaczone niedostatecznie dokładnie i stan C $^2\Sigma_g^+$ jest poszukiwanym stanem, na korzyść czego świadczy dobra zgodność z eksperymentem otrzymanej wartości energii przejścia.

Innym wytłumaczeniem tych niezgodności może być sytuacja, gdzie rozpatrywane trzy stany są trzema różnymi stanami kationu $C_2H_2^+$, w związku z czym teoretyczny opis poszukiwanego stanu nie został uzyskany.

Bezpośrednie porównanie wyników metody MRCI i stosowanych przeze mnie metod (tabela 5.21) wykazuje tę samą tendencję - metoda wieloreferencyjna daje w każdym przypadku niższą energię przejścia niż metody EOM. W przypadku stanu A 2A_g metoda EOMCCSDT daje wyniki bliższe danym eksperymentalnym, w przypadku stanu B $^2\Sigma_u^+$ bliższe eksperymentowi rezultaty oferuje metoda MRCI. Jednakże w przypadku drugiego ze stanów sami autorzy wyników stwierdzają, iż tak dobra zgodność tego wyniku z eksperymentem jest w dużej mierze przypadkowa.

W tabeli 5.22 zamieściłem porównanie własnych, moim zdaniem najbardziej optymalnych, wyników (EOMCCSDT, aug-cc-pVTZ) z danymi teoretycznymi otrzymanymi przez innych autorów. Porównanie to dotyczy zarówno wartości energii adiabatycznych przejść elektronowych, jak i danych strukturalnych i odnosi się do trzech stanów kationu acetyleny.

W przypadku stanu podstawowego ze wszystkich porównywanych metod tylko obliczenia prezentowane w pracy Lee i in. [103] nieco bardziej odbiegają od danych eksperymentalnych dając wyniki wyższe o 0.003 i 0.007 Å, odpowiednio dla wiązania C - H i C - C. Rozbieżności pozostałych metod względem danych eksperymentalnych nie przekraczają w żadnym przypadku 0.002 eV.

Z danych dostępnych dla najniższego dubletowego stanu wzbudzonego $C_2H_2^+$ najbardziej zbliżone do wyników metody EOMCCSDT są rezultaty otrzymane przez Chambaud i in., zarówno co do energii, jak i długości wiązań i wartości kątów. Pozostałe rezultaty odbiegają nieco bardziej, lecz nie są to duże rozbieżności - największa różnica jest dla wyników Kraemera, gdzie wiązania różnią się o 0.007 i 0.018 Å, a kąt o 4 stopnie. Wartości energii otrzymane metodami teoretycznymi w każdym przypadku są niższe niż wartość otrzymana doświadczalnie, a rozbieżności wahają się w granicach 0.04 (Kraemer) - 0.15 (Perić) eV.

W przypadku trzeciego ze stanów $C_2H_2^+$ widać potwierdzenie wspomnianej wcześniej tezy, iż wartość eksperymentalna długości wiązania C - H jest wyznaczona zbyt mało dokładnie. Wszystkie metody teoretyczne dają wyniki różniące się od siebie o co najwyżej 0.021 Å, natomiast różnica między wartością eksperymentalną to około 0.06 Å. W przypadku wiązania C - C metody teoretyczne są już zgodne z eksperymentem. Wszystkie metody dają wartość energii wyższą niż

wartość doświadczalna. Najmniej odległy od eksperymentu wynik otrzymał Perić, metoda EOMCCSDT dała nieco tylko gorszy wynik, wyższy od wartości eksperymentalnej o 0.1 eV.

Omówione obliczenia są kolejnym ogniwem w badaniach dotyczących kationu $C_2H_2^+$. Skuteczność metody EOMCCSDT została tu potwierdzona poprzez porównanie otrzymanych danych z wartościami eksperymentalnymi oraz z innymi metodami. Wykonane w ramach niniejszej pracy obliczenia dostarczyły także danych w przypadku wielkości, dla których nauka nie dysponuje wartościami eksperymentalnymi. Przeprowadzone obliczenia, w których były optymalizowane geometrie cząsteczki czteroatomowej dostarczają dowodu na skuteczność i efektywność wykonanego przez mnie programu, którego zastosowanie nie ogranicza się bynajmniej do bardzo małych układów.

5.3.2 Rodnik C_2H_3

Rodnik winylowy jest największym spośród opisywanych w tej pracy układów molekularnych. Ze względu na rozmiary tego układu, a co za tym idzie, na bardzo długi czas optymalizacji geometrii, nie rozważam energii adiabatycznych przejść elektronowych. Problem ten jest oczywiście w zasięgu możliwości mojego programu, lecz wymaga długiego czasu prowadzenia obliczeń lub komputera o lepszych parametrach. Zostały natomiast wykonane obliczenia energii wertykalnych przejść elektronowych do szeregu dubletowych stanów wzbudzonych. Dla najniższego ze stanów wzbudzonych wartość energii została porównana z eksperymentem. Zostało także przeprowadzone porównanie wyników obu wariantów metody sprzężonych klasterów z wynikami innych metod teoretycznych.

Geometria zastosowana do wyznaczenia energii wertykalnych przejść elektronowych została wyznaczona za pomocą optymalizacji metodą CCSD w bazie PBS. Uzyskane w ten sposób wartości parametrów (długości wiązań w Å, kąty w stopniach) wynoszą (dla porównania w nawiasie umieszczona jest wartość eksperymentalna [115]): $R_{CC}=1.3299(1.3160)$, $R_{C_1H_1}=1.099(1.080)$, $R_{C_2H_2}=1.100(1.085)$, $R_{C_2H_3}=1.105(1.085)$, $\alpha_{C_2C_1H_1}=136.4(137.3)$, $\alpha_{C_1C_2H_2}=121.6(121.5)$, $\alpha_{H_3C_2H_2}=117.5(117.3)$. Zarówno optymalizacja geometrii, jak i obliczenia wertykalnych energii wzbudzeń były prowadzone przy zamrożeniu dwóch najniższych orbitali zajętych i dwóch najwyższych orbitali wirtualnych. Funkcją referencyjną

była funkcja UHF. Na poziomie SCF wystąpiła kontaminacja spinowa - wartość oczekiwana operatora kwadratu spinu wynosiła około 0.99. Na poziomie metody sprzężonych klasterów wartość ta była już bardzo bliska wartości poprawnej.

Tabela 5.23. Energie wertykalnych przejść elektronowych (w eV) dla rodnika C_2H_3 w oparciu o różne metody obliczeniowe

| | Ref. | $1^2A''$ | $2^2A'$ | $2^2A''$ | $3^2A'$ | $4^2A'$ | $5^2A'$ | $3^2A''$ | $4^2A''$ |
|--------|-------|--------------------|---------|----------|---------|---------|---------|----------|----------|
| SD | | 3.408 | 4.575 | 4.954 | 6.359 | 6.927 | 7.212 | 7.301 | 7.620 |
| SDT | | 3.213 | 4.346 | 4.786 | 6.217 | 6.770 | 7.080 | 7.242 | 7.411 |
| RASSCF | [117] | 3.425 | 5.399 | | | | | | |
| MRCI | | 3.165 | 5.444 | | | | | | |
| CASSCF | [121] | 3.509 | 6.018 | 5.566 | | | | | |
| MRCI | | 3.236 | 5.579 | 4.779 | 6.252 | 6.802 | 7.314 | 7.480 | 8.084 |
| CASSCF | [119] | 3.249 | 5.320 | 5.660 | | | | | |
| MRCI | | 3.024 | 4.644 | 5.352 | | | | | |
| Eks. | | 3.077 ^a | | | | | | | |

^a [116].

W tabeli 5.23 zamieściłem wyniki kilku metod teoretycznych dotyczących energii wertykalnych przejść elektronowych rodnika C_2H_3 , pochodzące z trzech prac. Wang i in. [117] posłużyli się metodą RASSCF (ang. Restricted Active Space SCF). Obliczenia te zostały wykonane w bazie ANO [118], o wielkości 4s, 3p, 2d dla atomu węgla i 2s, 1p dla atomu wodoru. Spośród sześciu zastosowań tej metody z użyciem różnych przestrzeni aktywnych wybrałem dający najlepsze rezultaty wariant, gdzie przestrzeń aktywna składa się z pięciu orbitali HOMO (ang. Highest Occupied Molecular Orbital) i 2 orbitali LUMO (ang. Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Ci sami autorzy wykonali też obliczenia w oparciu o metodę MRCI, gdzie użyli większej bazy ANO (4s, 3p, 2d, 1f dla węgla i 3s, 2p, 1d dla wodoru). Druga z cytowanych przeze mnie prac została napisana przez Mebela i in. [121]. Zaczepnąłem z niej wyniki uzyskane w oparciu o metodę CASSCF. Do przestrzeni aktywnej w tych obliczeniach zostały włączone wszystkie elektrony walencyjne, zajmujące 11 orbitali. użytą bazą funkcyjną była baza ANO(2+) [106], rozszerzona dla atomu

węgla o funkcje dyfuzyjne - 2 s, 2 p oraz 1 d [120]. Tak uzyskana baza funkcyjna miała rozmiar 6s, 5p, 3d dla węgla i 3s, 2p dla wodoru. Mebel i in. stosowali także metodę MRCI, dla której funkcją referencyjną była opisana powyżej funkcja CASSCF. Te obliczenia przeprowadzono w bazie ANO(2+)** [106]. Trzecia praca jest autorstwa Zhanga i Morokumy [119]. Wykorzystałem z niej wyniki metod CASSCF i MRCI. Szczegóły dotyczące pierwszej z tych metod są takie same jak w przypadku pracy Mebela i in., inna jest natomiast zastosowana baza funkcyjna - jest to baza aug-cc-pVDZ. Druga z tych metod to wewnętrznie skonstruowana wieloreferencyjna metoda mieszania konfiguracji uwzględniająca wzbudzenia pojedyncze i podwójne [93] z poprawką Davidsona (której wyniki były cytowane przy okazji omawiania rodnika C_2H w paragrafie 5.2.1). Funkcją referencyjną dla tych obliczeń była funkcja CASSCF.

Efekt wzbudzeń trzykrotnych w przypadku tego układu nie jest duży. W większości stanów zawiera się w granicach około 0.1 - 0.2 eV, tylko dla stanu $3^2A''$ osiąga wartość nieco mniejszą, wynoszącą około 0.06 eV.

W przypadku najniższego stanu wzbudzonego rodnika C_2H_3 możemy porównać prezentowane metody obliczeniowe w świetle wartości eksperymentalnej. Najbliższe tej wartości są wyniki metody MRCI, CASSCF Mebela i in. oraz EOMCCSDT. Najlepszy rezultat MRCI uzyskali Zhang i in., gdzie wynik jest niższy od wartości doświadczalnej o 0.053 eV. Pozostałe dwa wyniki MRCI, energia CASSCF i rezultat EOMCCSDT są wyższe od eksperymentu o około 0.1 - 0.17 eV. Gorzej wypadają wyniki uzyskane w oparciu o metodę RASSCF i CASSCF Mebela i in. oraz metoda EOMCCSD. Tutaj wyniki są wyższe od wartości eksperymentalnej o około 0.33 - 0.43 eV. Metoda EOMCCSDT wypadła tutaj satysfakcjonująco, aczkolwiek wyniki MRCI okazały się bliższe wartości doświadczalnej. Należy w tym miejscu podkreślić, że w obliczeniach zastosowałem ze względów ekonomicznych geometrię uzyskaną w oparciu o metodę CCSD. Zastosowanie metody uwzględniającej operator T_3 , czy to w przybliżony, czy w pełny sposób, na pewno wpłynie na geometrię, a co za tym idzie, na poprawę wartości energii wertykalnych przejść elektronowych.

Energia wertykalnego wzbudzenia do kolejnego stanu wzbudzonego rodnika winylowego wyznaczona przez oba warianty metody EOM nieoczekiwanie okazała się niższa od rezultatów pozostałych metod. Najbliższy wynikowi EOMCCSDT jest rezultat MRCI Zhanga, odbiegający o około 0.3 eV. Pozostałe wyniki są wyższe o nawet około 1.7 eV. Ze względu na brak wartości eksperymentalnej trudno stwierdzić,

które metody najlepiej opisują energię przejścia do stanu $2^2A'$. Być może w przypadku tego stanu istotną rolę odgrywa baza funkcyjna, wpływając w taki właśnie sposób na wyniki. Podobny efekt można zaobserwować w przypadku stanu $2^2A''$ - oprócz wyniku MRCI Mebela i in., bardzo bliskiego wartości metody EOMCCSDT, pozostałe metody dają wyższą wartość energii wzbudzenia.

Dla pięciu pozostałych stanów dostępne są tylko wyniki Mebela i in. W przypadku wszystkich stanów metoda EOMCCSDT daje niższą wartość energii wertykalnego przejścia elektronowego. Dla stanów $3^2A'$ i $4^2A'$ jest to różnica nieznaczna - około 0.03 eV. W przypadku dwóch kolejnych stanów różnica ta wzrasta do ponad 0.2 eV, a dla stanu $4^2A''$ osiąga prawie 0.7 eV. Jednakże w przypadku ostatniego stanu wzbudzonego taki rezultat może być spowodowany faktem, iż autorzy odnieśli się do wyższego stanu o tej samej symetrii - z moich obliczeń, nie prezentowanych tutaj, wynika, że znajdują się w tym zakresie energii przynajmniej trzy położone bardzo blisko siebie stany wzbudzone.

Przedstawione rezultaty dostarczają informacji o wertykalnych energiach przejść elektronowych dla ośmiu najniższych stanów wzbudzonych rodnika winylowego, co stanowi cenny wkład w badania teoretyczne dotyczące tego układu molekularnego.

Rozdział 6

Podsumowanie

W obrębie zaprezentowanej pracy doktorskiej wyróżnić można trzy obszary. Jeden to opracowanie niezbędnych zagadnień teoretycznych, wyprowadzenie równań i stworzenie metody EOMCCSDT stosowalnej do stanów otwartopowłokowych. Drugim jest praca programistyczna, która polegała na wykonaniu programu realizującego obliczenia w oparciu o metodę EOMCCSDT. Ostatni obszar to praca aplikacyjna, której przedmiotem były obliczenia zrealizowane za pomocą stworzonego programu, dotyczące grupy układów otwartopowłokowych.

Wykonany program jest dość efektywną implementacją. Na osiągnięcie tego celu złożyło się zastosowanie faktoryzacji równań zarówno w obrębie części realizującej obliczenia dla stanu podstawowego, jak i dla równań EOM. Dzięki temu zabiegowi rząd procedury obliczeniowej nie przekracza n^8 . Program jest stworzony przy użyciu takiej techniki programowania, aby zredukowane było zużycie pamięci RAM komputera, dzięki czemu można wykonywać obliczenia angażujące dużą liczbę orbitali molekularnych. W kluczowych dla szybkości programu fragmentach zostały wykorzystane reguły symetrii przestrzennej, co znacznie skraca czas obliczeń układów posiadających wysoką symetrię. Program posiada także bardzo efektywną procedurę związaną z tworzeniem wektorów startowych, dzięki czemu bardzo mało prawdopodobne jest nieznanie rozwiązania dla konkretnego stanu wzbudzonego. Program po zintegrowaniu z pakietem ACES II ma możliwość optymalizacji geometrii stanów wzbudzonych oraz obliczania częstości harmoniczných.

Część aplikacyjna pracy dostarczyła wyników dowodzących efektywności metody. W zdecydowanej większości przypadków osiąga się bardzo dobrą zgodność z wartościami doświadczalnymi, sięgającą poniżej 0.1 eV. Prezentowane w pracy

porównanie z rezultatami metody EOMCCSD wskazuje, że istnieje duża grupa stanów wzbudzonych, dla których bardzo dokładne rezultaty oferuje tylko metoda EOMCCSDT. Wykonane obliczenia angażowały do 160 orbitali molekularnych, co biorąc pod uwagę średnią jakość sprzętu komputerowego, na którym obliczenia były prowadzone, jest bardzo dobrym wynikiem dla tak dokładnej metody, jak EOMCCSDT. Użytkownicy dysponujący komputerami o lepszych parametrach będą mogli wykonywać bardzo dokładne obliczenia dla jeszcze większych układów. Dzięki moim obliczeniom można było dostarczyć nowe, dość dokładne dane teoretyczne, charakteryzujące stany wzbudzone układów otwartopowłokowych, dla których wartości eksperymentalne są niedostępne.

Winienem wspomnieć, że w trakcie realizacji doktoratu podobny program został stworzony przez tandem Stanton - Gauss [122]. Wyniki opublikowane w pracy [123] są jednak pierwszymi w literaturze wartościami uzyskanymi metodą EOMCCSDT dla stanów otwartopowłokowych.

Bibliografia

- [1] S. A. Kucharski, M. Włoch, M. Musiał, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **115**, 8263 (2001).
- [2] L. Piela, PWN, Warszawa (2003).
- [3] F. Coester, *Nucl. Phys.*, **7**, 421 (1958).
- [4] F. Coester, H. Kümmel, *Nucl. Phys.*, **17**, 477 (1960).
- [5] H. Kümmel, K. H. Lührmann, *Nucl. Phys.*, **7**, 421 (1958).
- [6] J. Čížek, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4256 (1966).
- [7] J. Čížek, J. Paldus, *Int. J. Quantum Chem.*, **5**, 359 (1971).
- [8] O. Sinanoglu, *Adv. Chem. Phys.*, **6**, 315 (1964).
- [9] J. Paldus, J. Čížek, I. Shavitt, *Phys. Rev. A*, **5**, 50 (1972).
- [10] G. D. Purvis III, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **76**, 1910 (1982).
- [11] J. Noga, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **86**, 7041 (1987).
- [12] G. E. Scuseria, H. F. Schaefer, *Chem. Phys. Lett.*, **152**, 382 (1988).
- [13] J. D. Watts, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **93**, 6104 (1990).
- [14] J. D. Watts, R. J. Bartlett, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, **27**, 51 (1993).
- [15] J. Noga, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **90**, 3399 (1989).
- [16] M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **320**, 542 (2000).
- [17] S. Hirata, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 9887 (2003).

- [18] S. Hirata, *J. Chem. Phys.*, **121**, 51 (2004).
- [19] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, **157**, 479 (1989).
- [20] R. J. Bartlett, J. D. Watts, S. A. Kucharski, J. Noga, *Chem. Phys. Lett.*, **165**, 513 (1990).
- [21] J. Gauss, W. J. Lauderdale, J. F. Stanton, J. D. Watts, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **182**, 207 (1991).
- [22] J. D. Watts, J. Gauss, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **98**, 8718 (1993).
- [23] J. S. Lee, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **81**, 5906 (1984).
- [24] J. Noga, R. J. Bartlett, M. Urban, *Chem. Phys. Lett.*, **134**, 146 (1987).
- [25] R. J. Bartlett, G. D. Purvis III, *Int. J. Quantum Chem.*, **14**, 561 (1978).
- [26] D. Mukherjee, *Chem. Phys. Lett.*, **125**, 207 (1986).
- [27] D. Mukherjee, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **20**, 409 (1986).
- [28] I. Lindgren, D. Mukherjee, *Phys. Rep.*, **151**, 93 (1987).
- [29] D. Mukherjee, S. Pal, *Adv. Quantum Chem.*, **20**, 292 (1989).
- [30] U. S. Mahapatra, B. Datta, D. Mukherjee, *J. Chem. Phys.*, **110**, 6171 (1999).
- [31] I. Hubač, J. Mašik, *Quantum Systems in Chemistry and Physics*, New York (1998).
- [32] J. Pittner, P. Nachtigall, P. Čarský, J. Mašik, I. Hubač, *J. Chem. Phys.*, **110**, 10275 (1999).
- [33] I. Hubač, J. Pittner, P. Čarský, *J. Chem. Phys.*, **112**, 8779 (2000).
- [34] S. Chattopadhyay, D. Pahari, D. Mukherjee, U. S. Mahapatra, *J. Chem. Phys.*, **120**, 5968 (2004).
- [35] B. Jeziorski, H. J. Monkhorst, *Phys. Rev. A*, **24**, 1668 (1981).
- [36] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **95**, 9271 (1991).

- [37] A. Balkova, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **182**, 511 (1991).
- [38] A. Balkova, S. A. Kucharski, L. Meissner, R. J. Bartlett, *Theoret. Chim. Acta*, **80**, 335 (1991).
- [39] A. Balkova, S. A. Kucharski, L. Meissner, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **95**, 4311 (1991).
- [40] S. A. Kucharski, A. Balkova, P. G. Szalay, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **97**, 4289 (1992).
- [41] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **26**, 107 (1992).
- [42] D. Sinha, A. Mukhopadhyay, R. Chaudhuri, D. Mukherjee, *Chem. Phys. Lett.*, **154**, 544 (1989).
- [43] D. Mukhopadhyay, B. Datta, D. Mukherjee, *Chem. Phys. Lett.*, **197**, 236 (1992).
- [44] A. Landau, E. Eliav, U. Kaldor, *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 399 (1999).
- [45] A. Landau, E. Eliav, Y. Ishikawa, U. Kaldor, *J. Chem. Phys.*, **113**, 9905 (2000).
- [46] A. Landau, E. Eliav, Y. Ishikawa, U. Kaldor, *J. Chem. Phys.*, **115**, 6862 (2001).
- [47] A. Landau, E. Eliav, U. Kaldor, *Adv. Quantum Chem.*, **39**, 171 (2001).
- [48] S. Pal, M. Rittby, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **137**, 273 (1987).
- [49] S. Pal, M. Rittby, R. J. Bartlett, D. Sinha, D. Mukherjee, *Chem. Phys.*, **88**, 4357 (1988).
- [50] M. Rittby, R. J. Bartlett, *Theor. Chim. Acta*, **80**, 649 (1991).
- [51] P. Malinowski, K. Jankowski, *Phys. Rev. B*, **26**, 3035 (1993).
- [52] P. Malinowski, K. Jankowski, *Phys. Rev. A*, **51**, 4583 (1995).
- [53] L. Meissner, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **102**, 7490 (1995).
- [54] L. Meissner, M. Nooijen, *J. Chem. Phys.*, **102**, 9604 (1995).
- [55] L. Meissner, *J. Chem. Phys.*, **108**, 9227 (1995).

- [56] L. Meissner, *J. Chem. Phys.*, **108**, 9227 (1998).
- [57] J.-P. Malrieu, P. Durand, J.-P. Daudey, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, **18**, 809 (1985).
- [58] L. Meissner, P. Malinowski, *Phys. Rev. A*, **61**, 062510 (2000).
- [59] P. Malinowski, L. Meissner, A. Nowaczyk, *J. Chem. Phys.*, **116**, 7362 (2002).
- [60] P. Malinowski, L. Meissner, A. Nowaczyk, *Chem. Phys. Lett.*, **381**, 441 (2003).
- [61] P. Malinowski, L. Meissner, J. Gryniaków, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, **37**, 2387 (2004).
- [62] D. J. Rowe, *Rev. Mod. Phys.*, **40**, 153 (1968).
- [63] H. Sekino, R. J. Bartlett, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **18**, 255 (1984).
- [64] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *Adv. Quantum Chem.*, **18**, 281 (1986).
- [65] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *Theor. Chim. Acta.*, **80**, 387 (1991).
- [66] Coupled-Cluster Theory: An Overview of Recent Developments / Rodney J. Bartlett / In: Modern Electronic Structure Theory / David R. Yarkony ed. / **1**, 1047, Word Scientific Publishing Co., 1995.
- [67] J. D. Watts, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **233**, 81 (1995).
- [68] J. D. Watts, R. J. Bartlett, *Chem. Phys. Lett.*, **258**, 581 (1996).
- [69] K. Kowalski, P. Piecuch, *J. Chem. Phys.*, **113**, 8490 (2000).
- [70] K. Kowalski, P. Piecuch, *J. Chem. Phys.*, **115**, 643 (2001).
- [71] M. Wloch, S. A. Kucharski, *Annals of Pol. Chem. Soc.*, **2**, 918 (2003).
- [72] ACES II jest programem stworzonym w Quantum Theory Project, Uniwersytet Florydzki, USA. Autorzy: J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, M. Nooijen, N. Oliphant, S. A. Perera, P. G. Szalay, W. J. Lauderdale, S. A. Kucharski, S. R. Gwaltney, S. Beck, A. Balková, D. E. Bernhold, K. K. Baeck, P. Rozyczko, H. Sekino, C. Hober, R. J. Bartlett.

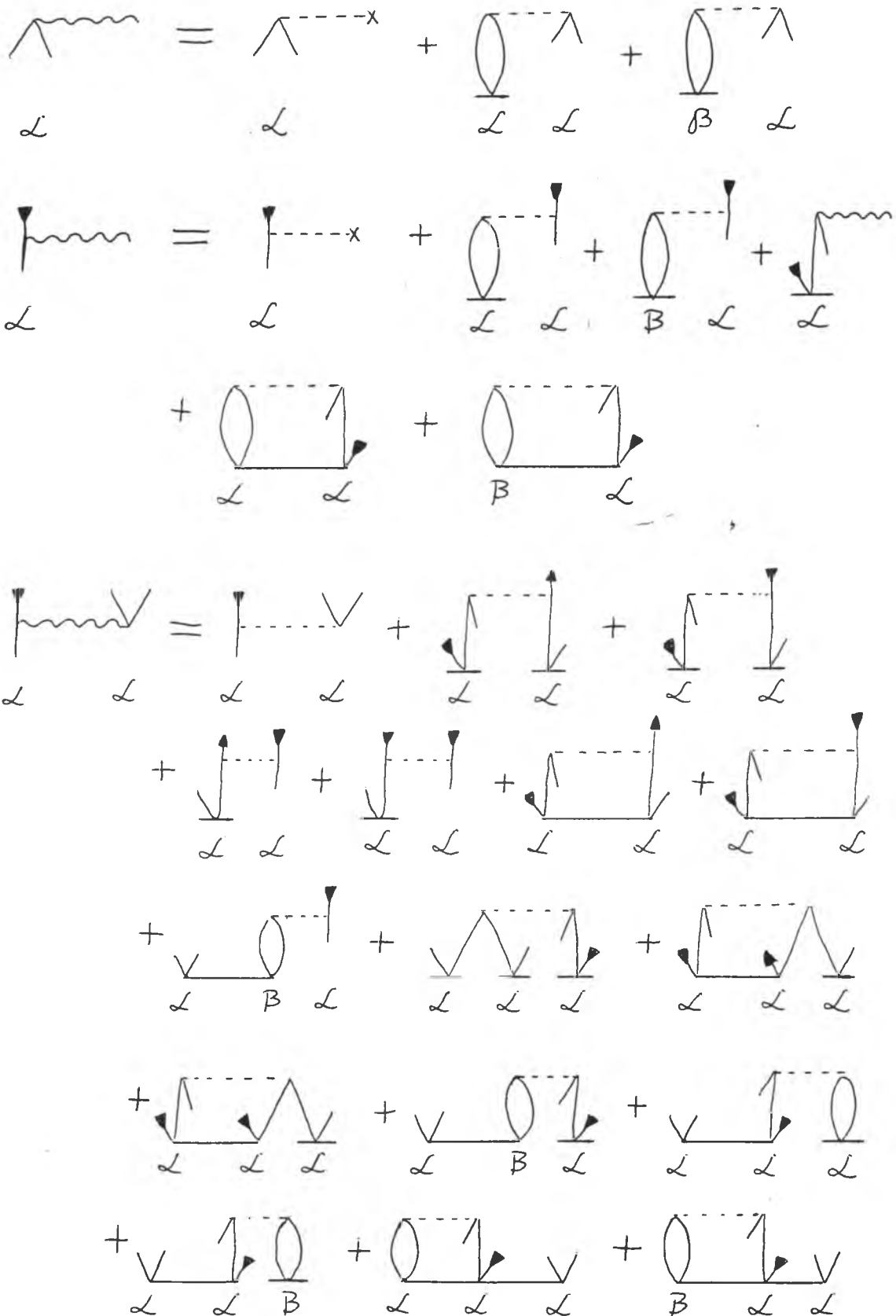
- [73] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **97**, 4282 (1992).
- [74] M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **118**, 1128 (2003).
- [75] E. R. Davidson, *J. Comput. Phys.*, **17**, 87 (1975).
- [76] K. Hirao, H. Nakatsuji, *J. Comput. Phys.*, **45**, 246 (1982).
- [77] K. P. Huber, G. Herzberg, Constants of diatomic molecules, Van Nostrand, Princeton, (1979).
- [78] J. Guan, M. E. Casida, D. R. Salahub, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **527**, 229, (2000).
- [79] S. Hirata, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, **314**, 291 (1999).
- [80] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
- [81] R. van Leeuwen, E. J. Baerends, *Phys. Rev. A*, **49**, 2421 (1994).
- [82] C. Adamo, V. Barone, *Chem. Phys. Lett.*, **314**, 152 (1999).
- [83] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **110**, 6158 (1999).
- [84] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [85] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1396 (1997).
- [86] R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, **109**, 8128 (1998).
- [87] P. Baltzer, M. Larsson, L. Karlsson, B. Wannberg, M. Carlsson-Göthe, *Phys. Rev.*, **46**, 5545 (1992).
- [88] J. Pitarch-Ruiz, J. Sánchez-Marin, D. Maynau, *Theor. Chem. Acc.*, **104**, 252 (2000).
- [89] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **72**, 650 (1980).
- [90] D. P. Schofield, H. G. Kjaergaard, *J. Chem. Phys.*, **120**, 6930 (2004).
- [91] D. E. Woon, *Chem. Phys. Lett.*, **244**, 45 (1995).

- [92] M. J. O. Deegan, P. J. Knowles, *Chem. Phys. Lett.*, **227**, 321 (1994).
- [93] H.-J. Werner, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, **89**, 5803 (1988).
- [94] S. R. Langhoff, E. R. Davidson, *Int. J. Quantum Chem.*, **8**, 61 (1974).
- [95] W. P. Kraemer, B. O. Roos, P. R. Bunker, P. Jensen, *J. Mol. Spectry.*, **120**, 236 (1986).
- [96] A. G. Koures, L. B. Harding, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1035 (1991).
- [97] H. Thümmel, M. Perić, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, *Z. Physik D*, **13**, 307 (1989).
- [98] P. Rosmus, P. Botschwina, J. P. Maier, *Chem. Phys. Lett.*, **84**, 71 (1981).
- [99] L. S. Cenderbaum, G. Hohlneicher, W. von Niessen, *Mol. Phys.*, **26**, 1405 (1973).
- [100] W. P. Kraemer, W. Koch, *Chem. Phys. Lett.*, **212**, 631 (1993).
- [101] G. Chambaud, R. Van den Boom, P. Rosmus, *Chem. Phys. Lett.*, **247**, 79 (1995).
- [102] M. Perić, B. Engels, M. Hanrath, *Chem. Phys.*, **238**, 33 (1998).
- [103] T. J. Lee, J. E. Rice, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **86**, 3051 (1987).
- [104] W. P. Kraemer, V. Špirko, B. O. Roos, *J. Mol. Spectrosc.*, **141**, 43 (1990).
- [105] M. Perić, B. Ostojić, B. Engels, *J. Chem. Phys.*, **109**, 3086 (1998).
- [106] P.-O. Widmark, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta*, **77**, 291 (1990).
- [107] M. Perić, S. D. Peyerimhoff, *J. Chem. Phys.*, **102**, 3685 (1995).
- [108] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1293 (1965).
- [109] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, **53**, 2823 (1970).
- [110] G. C. Lie, E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **60**, 1275 (1974).

- [111] M. W. Crofton, M.-F. Jagod, B. D. Rehfuss, T. Oka, *J. Chem. Phys.*, **86**, 3755 (1987).
- [112] F. T. Chau, *Chem. Phys. Lett.*, **169**, 43 (1990).
- [113] M. Carlsson Göthe, F. T. Chau, P. Baltzer, S. Svensson, B. Wannberg, L. Karlsson, *Chem. Phys. Lett.*, **174**, 109 (1990).
- [114] Ch. Cha, R. Weinkauff, U. Boesl, *J. Chem. Phys.*, **103**, 5224 (1995).
- [115] H. Kanamori, Y. Endo, E. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **92**, 197 (1990).
- [116] H. E. Hunziker, H. Knepppe, A. D. McLean, P. Siegbahn, H. R. Wendt, *Can. J. Chem.*, **61**, 993 (1983).
- [117] J.-H. Wang, H.-C. Chang, Y.-T. Chen, *Chem. Phys.*, **206**, 43 (1996).
- [118] J. Almlöf, P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **86**, 4070 (1987).
- [119] P. Zhang, K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.*, **367**, 482 (2003).
- [120] L. Serrano-Andres, M. Merchan, I. Nebot-Gil, R. Lindh, B. O. Roos, *J. Chem. Phys.*, **98**, 3151 (1993).
- [121] A. M. Mebel, Y.-T. Chen, S.-H. Lin, *Chem. Phys. Lett.*, **275**, 19 (1997).
- [122] Y. J. Bomble, K. W. Sattelmeyer, J. F. Stanton, J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, **121**, 5236 (2004).
- [123] T. Kuś, S. A. Kucharski, *Annals of Pol. Chem. Soc.*, **3**, 461 (2004).

Dodatek

Rysunek 6. Postać elementów \bar{H}_N dla modelu EOMCCSDT



$$\begin{aligned}
 \text{Diagram 1} &= \text{Diagram 2} + \text{Diagram 3} + \text{Diagram 4} \\
 &+ \text{Diagram 5} + \text{Diagram 6} + \text{Diagram 7}
 \end{aligned}$$

$$\text{Diagram 8} = \text{Diagram 9} + \text{Diagram 10}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Diagram 11} &= \text{Diagram 12} + \text{Diagram 13} \\
 &+ \text{Diagram 14} + \text{Diagram 15} + \text{Diagram 16} \\
 &+ \text{Diagram 17} + \text{Diagram 18} + \text{Diagram 19} \\
 &+ \text{Diagram 20} + \text{Diagram 21} + \text{Diagram 22} \\
 &+ \text{Diagram 23} + \text{Diagram 24}
 \end{aligned}$$

Diagrammatic expansion of a vertex with two external lines and two internal lines. The left side shows a vertex with two external lines (one wavy, one straight) and two internal lines (one wavy, one straight). The right side shows five diagrams representing different ways to connect the lines, with labels α and β indicating the types of lines.

Diagrammatic expansion of a vertex with two external lines and four internal lines. The left side shows a vertex with two external lines (one wavy, one straight) and four internal lines (two wavy, two straight). The right side shows seven diagrams representing different ways to connect the lines, with labels α and β indicating the types of lines.

Diagrammatic expansion of a vertex with two external lines and two internal lines. The left side shows a vertex with two external lines (one wavy, one straight) and two internal lines (one wavy, one straight). The right side shows a single diagram representing the connection of the lines, with labels α and β indicating the types of lines.

Diagrammatic expansion of a vertex with two external lines and four internal lines. The left side shows a vertex with two external lines (one wavy, one straight) and four internal lines (two wavy, two straight). The right side shows two diagrams representing different ways to connect the lines, with labels α and β indicating the types of lines.

Diagrammatic expansion of a vertex with two external lines and four internal lines. The right side shows two diagrams representing different ways to connect the lines, with labels α and β indicating the types of lines.

Diagrammatic expansion of a vertex with two external lines and four internal lines. The right side shows a single diagram representing the connection of the lines, with labels α and β indicating the types of lines.

