

1 Imię i nazwisko

Naukowe: Katharina Boguslawski
Rodowe: Katarzyna Bogusławska

2 Posiadane dyplomy, stopnie naukowe — z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania

2009–2012	Dr. Sc. ETH Zurich (stopień doktora nauk ścisłych), Department of Chemistry and Applied Biosciences, ETH Zurich, Szwajcaria; tytuł pracy: <i>Dissecting the quantum chemical spin state problem — Entropy measures, matrix product states and reconstruction algorithms</i> ; promotor pracy: Prof. dr. Markus Reiher; data obrony: 17.10.2012
2008–2009	M.Sc. Chemistry z wyróżnieniem (stopień magistra), Department of Chemistry and Applied Biosciences, ETH Zurich, Szwajcaria; tytuł pracy: <i>In search of accurate spin density distributions</i> ; promotor pracy: Prof. dr. Markus Reiher; data dyplomu: 28.09.2009
2005–2008	B.Sc. Chemistry (licencjat), Department of Chemistry and Applied Biosciences, ETH Zurich, Szwajcaria; data dyplomu: 22.09.2008

3 Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

07/2016–nadal	Adiunkt naukowy, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Polska (04/2017–12/2017: Przerwa w karierze na urlop macierzyński)
04/2016–06/2016	Adiunkt naukowy, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Polska
10/2015–03/2016	Asystent naukowy, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Polska
07/2013–07/2015	Postdoctoral Fellow, Department of Chemistry and Chemical Biology, McMaster University, Kanada
11/2012–06/2013	Postdoctoral Fellow, Laboratory of Physical Chemistry, ETH Zurich, Szwajcaria

4 Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki

(a) Tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego

Cykl publikacji:

“Modelowanie statycznej i dynamicznej korelacji elektronowej przy użyciu par elektronowych”

(b) Autor/autorzy, tytuł, rok wydania, nazwa wydawnictwa

Szczegółowe omówienie mojego wkładu oraz wkładów współautorów znajduje się w załączonych oświadczeniach i wykazie prac.

[H1] **K. Boguslawski**, P. Tecmer, “Benchmark of dynamic electron correlation models for seniority-zero wavefunctions and their application to thermochemistry”, *J. Chem. Theory Comput.* 13 **2017**, 5966-5983 (**autor korespondencyjny**).
Mój szacunkowy wkład do publikacji: 80%

[H2] (a) **K. Boguslawski**, “Targeting excited states in all-trans polyenes with electron-pair states”, *J. Chem. Phys.* 145 **2016**, 234105 (**autor korespondencyjny**).

Mój szacunkowy wkład do publikacji: 100%

(b) **K. Boguslawski**, “Erratum: “Targeting excited states in all-trans polyenes with electron-pair states” [*J. Chem. Phys.* 145, 234105 (2016)]”, *J. Chem. Phys.* 147 **2017**, 139901 (**autor korespondencyjny**).

Mój szacunkowy wkład do publikacji: 100%

Katarzyna Bogusławska

- [H3] K. Boguslawski, P. Tecmer, Örs Legeza, "Analysis of two-orbital correlations in wave functions restricted to electron-pair states", *Phys. Rev. B* 94 **2016**, 155126 (autor korespondencyjny).
Mój szacunkowy wkład do publikacji: 80%
- [H4] K. Boguslawski, P. W. Ayers, "Linearized Coupled Cluster Correction on the Antisymmetric Product of 1-reference orbital Geminals", *J. Chem. Theory Comput.* 11 **2015**, 5252-5261 (autor korespondencyjny).
Mój szacunkowy wkład do publikacji: 90%
- [H5] (a) K. Boguslawski, P. Tecmer, "Orbital entanglement in quantum chemistry", *Int. J. Quantum Chem.* 115 **2015**, 1289-1295 (zaproszony artykuł typu 'perspective', autor korespondencyjny).
Mój szacunkowy wkład do publikacji: 50%
(b) K. Boguslawski, P. Tecmer, "Erratum: Orbital entanglement in quantum chemistry", *Int. J. Quantum Chem.* **2017**, e25455 (doi:10.1002/qua.25455) (autor korespondencyjny).
Mój szacunkowy wkład do publikacji: 50%
- [H6] K. Boguslawski, P. Tecmer, P. W. Ayers, P. Bultinck, S. De Baerdemacker, D. Van Neck, "Nonvariational orbital optimization techniques for the AP1roG wave function", *J. Chem. Theory Comput.* 10 **2014**, 4873-4882 (autor korespondencyjny).
Mój szacunkowy wkład do publikacji: 80%
- [H7] K. Boguslawski, P. Tecmer, P. A. Limacher, P. A. Johnson, P. W. Ayers, P. Bultinck, S. De Baerdemacker, D. Van Neck, "Projected seniority-two orbital optimization of the antisymmetric product of one-reference orbital geminal", *J. Chem. Phys.* 140 **2014**, 214114.
Mój szacunkowy wkład do publikacji: 70%
- [H8] K. Boguslawski, P. Tecmer, P. W. Ayers, P. Bultinck, S. De Baerdemacker, D. Van Neck, "Efficient description of strongly correlated electrons with mean-field cost", *Phys. Rev. B* 89 **2014**, 201106(R).
Mój szacunkowy wkład do publikacji: 80%

(c) Omówienie celu naukowego prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

c.1 Wstęp i motywacja badań

W przeciągu ostatniej dekady metody chemii kwantowej były z sukcesem stosowane do badania właściwości molekularnych i pozwoliły na fundamentalne zrozumienie reaktywności chemicznej i wielu mechanizmów reakcji. W szczególności chemia teoretyczna okazała się pomocna w sytuacjach, gdy eksperymentalne prace nad termodynamiką, kinetyką, kompleksacją i mechanizmami reakcji chemicznymi są znacznie ograniczone z powodu toksyczności, radioaktywności, czy też małej stabilności

Katarzyna Bogusława

związków chemicznych.^{1,2} Wiarygodny kwantowo-mechaniczny opis właściwości chemicznych związków metali ciężkich musi uwzględnić *skorelowany ruch elektronów* w atomie, czy molekuale.

Modelowanie skorelowanego ruchu elektronów pozostaje ciągle nie do końca rozwiązany problemem w chemii teoretycznej. Trudności w opisie skorelowanego ruchu elektronów pochodzą z różnego charakteru korelacji pomiędzy elektronami, określanymi jako statyczne i dynamiczne.³ Ścisły opis wszystkich rodzajów korelacji elektronowej można uzyskać metodą pełnego oddziaływania konfiguracji (ang. Full Configuration Interaction (FCI)). Niestety, użycie metody FCI ogranicza się tylko do małych układów⁴ zawierających maksymalnie 20 elektronów i niewielkiej bazy funkcyjnej. Te ograniczenia obliczeniowe w metodzie FCI doprowadziły do rozwoju szeregu nowych metod, które stanowią hierarchię przybliżeń do metody FCI. W chemii kwantowej można wyodrębnić dwie główne strategie: teorię funkcjonału gęstości (ang. Density Functional Theory (DFT)) i metody oparte na funkcji falowej. Chociaż DFT ma przewagę nad metodami funkcji falowych pod względem wydajności i kosztów obliczeniowych, nie jest wiarygodnym podejściem w przypadku systemów zdominowanych przez statyczną korelację elektronową, tak jak ma to miejsce w przypadku metali przejściowych i związków aktynowców,^{5,6} czy też w modelowaniu procesów rozrywania wiązań.

Aby opisać statyczną korelację elektronów można zastosować metody wieloreferencyjne. Najbardziej popularnymi i dobrze ugruntowanymi podejściami są metody "Complete-Active-Space Self-Consistent-Field" (CASSCF)⁷ wraz z rozszerzeniami,^{8,9} "Multi-Reference Configuration-Interaction Singles and Doubles" (MR-CISD)¹⁰ oraz wieloreferencyjne metody sprzężonych klastrów.¹¹ Te pierwsze są zwykle stosowane w połączeniu z zaburzeniową korekcją na dynamiczną energię korelacji.¹²⁻¹⁵ Jednak standardowe metody wieloreferencyjne są bardzo drogie pod względem obliczeniowym, a ich koszt obliczeniowy rośnie wykładniczo wraz z rozmiarem systemu, efekt znany jako *kłątwa wymiaru*. To wąskie gardło obliczeniowe ogranicza ich zastosowanie do małych układów molekularnych, zazwyczaj małocząstkowych fragmentów realistycznych materiałów.^{1,10,16-21,21-32}

Aby poradzić sobie z niekorzystnym skalowaniem standardowych metod *ab initio*, do chemii kwantowej zostały wprowadzone niestandardowe metody korelacji elektronowej pozwalające na efektywny opis korelacji elektronowej; większość z tych podejść opiera się na wydajnej parametryzacji wieloreferencyjnej funkcji falowej. Jednym z przykładów jest algorytm DMRG (ang. Density Matrix Renormalization Group),³³⁻³⁸ który jest tańszą alternatywą dla metod typu CASSCF. Algorytm DMRG został już z powodzeniem zastosowany do problemów chemii metali przejściowych,³⁹⁻⁴⁶ gdzie pozwolił przezwyciężyć niepowodzenia standardowych metod. Najnowsze badania pokazują, że algorytm DMRG stanowi obiecującą alternatywę do badania chemii aktynowców.⁴⁷ Chociaż algorytm DMRG jest o wiele mniej wymagający obliczeniowo niż standardowe modele mechaniki kwantowej dla korelacji statycznej, metoda ta jest nadal bardzo kosztowna i może być stosowana tylko do małych składowych dużych związków aktynowców.

c.2 Elektronowe funkcje falowe oparte na parach elektronów

Alternatywnie, układy zdominowane przez statyczną energię korelacji można efektywnie modelować stosując podejścia oparte na nieoddziałujących ze sobą parach elektronów. Elektronowa funkcja falowa jest wówczas skonstruowana z par elektronowych nazywanym *geminalami*.⁴⁸ Zaletą tego podejścia jest to, że wewnętrzne korelacje elektronowe są brane pod uwagę od samego początku, co w wielu przypadkach pozwala na uchwycenie dominującej części statycznej energii korelacji, w mniejszym stopniu natomiast dynamicznej energii korelacji.^{49–52} Przykładami znanymi z literatury są metody: “Antisymmetric Product of Strongly orthogonal Geminals” (APSG),^{53–58} “Antisymmetrized Geminal Power”^{59–61} (który jest szczególnym przypadkiem rzutowania Hartree–Focka–Bogoliubova⁶²), “Antisymmetric Product of Interacting Geminals”^{48,54,63–73} (APIG), “Generalized Valence Bond”^{74–78} (GVB) oraz “Antisymmetric Product of 1 reference orbital Geminals” (AP1roG).⁵² Te nowe metody geminalowe różnią się od innych metod wielo-referencyjnych znacznie niższymi wymaganiami obliczeniowymi, które są porównywalne do kosztów metod typu DFT. To sprawia, że podejścia oparte na geminalach są idealnymi kandydatami do modelowania silnie skorelowanych materiałów.

Bardzo obiecująca wydaje się grupa metod opartych na geminalach, będących przybliżeniem do funkcji falowej APIG, co w efekcie daje obliczeniowo tani model. Jednym z przykładów jest metoda AP1roG, która jest efektywną parametryzacją metody “Doubly Occupied CI” (DOCI). Dla porównania, tradycyjne implementacje DOCI cierpią na skalowanie wielowymiarowe. Funkcja falowa AP1roG może być zapisana w postaci funkcji jedno-elektronowych w formalizmie sprzężonych klastrów, zbudowanych wyłącznie z par elektronów (pCCD):⁷⁹

$$|\text{AP1roG}\rangle = \exp\left(\sum_{i=1}^P \sum_{a=P+1}^K c_i^a a_a^\dagger a_{\bar{a}}^\dagger a_{\bar{i}} a_i\right) |\Phi_0\rangle, \quad (1)$$

gdzie a_p^\dagger , $a_{\bar{p}}^\dagger$ i a_p , $a_{\bar{p}}$ to operatory kreacji i anihilacji elektronów ze spinem α - (p) i spinem β (\bar{p}), a $|\Phi_0\rangle$ to nieskorelowana funkcja falowa (nie ograniczamy się tutaj wyłącznie do wyznacznika Hartree–Focka (HF)). W powyższym równaniu użyto standardowej notacji, w której indeksy i oraz a odpowiadają orbitalom zajętym i wirtualnym w odniesieniu do $|\Phi_0\rangle$. P oznacza liczbę par elektronów ($P = N/2$, gdzie N to całkowita liczba elektronów), a K to liczba funkcji jedno-elektronowych. $\{c_i^a\}$ są współczynnikami geminalowymi, które łączą geminalową funkcję falową z podstawowymi funkcjami jedno-elektronowymi.⁸⁰ W szczególności, macierz współczynników geminalowych koduje schemat parowania orbitali w geminalowej funkcji falowej. Warto podkreślić, że w AP1roG wszystkie wirtualne orbitale mogą wносить wkład do każdego geminalu. Zatem, w przeciwieństwie do APSG i GVB-PP, podejście to nie wymaga optymalizacji schematu parowania orbitali.⁸¹

c.3 Zapewnienie konsystencji rozmiarowej

Niestety, funkcja falowa AP1roG w równaniu (1) nie jest konsystentna wymiarowo,⁸² a zatem nie zapewnia wiarygodnych powierzchni energii potencjalnych. Aby za-

pewnić konsystencję rozmiarową, musimy zoptymalizować podstawowe funkcje jednoelektronowe. Można to zrobić w całkowicie wariacyjny sposób [H8], analogicznie do metody sprzężonych klasterów⁸³ (ang. Orbital-optimized Coupled Cluster (OCC)) lub wykorzystując przybliżone schematy rzutowania oparte na *seniority* [H6,H7]. W dalszej części rozprawy habilitacyjnej pokrótce omówione zostaną zasadnicze idee i kroki prowadzące do optymalizacji orbitali zaproponowanych w pracach [H6-H8].

c.3.1 Wariacyjna metoda optymalizacji orbitali

W pracy [H8], zaprezentowana została pierwsza z metod, polegająca na wariacyjnej optymalizacji funkcji falowej AP1roG przy użyciu nieoznaczonych mnożników Lagrange'a. Orbitale są optymalizowane w taki sposób, aby minimalizowały wyrażenie na energię w metodzie AP1roG, przy założeniu, że równania na amplitudę funkcji falowej (współczynnik geminalowy) są nadal spełnione. Wyrażenie na energię Lagrange'a ma postać:

$$\mathcal{L} = \langle \Phi_0 | e^{-\kappa} \hat{H} e^{\kappa} | \text{AP1roG} \rangle + \sum_{i,a} \lambda_i^a (\langle \Phi_{ii}^{a\bar{a}} | e^{-\kappa} \hat{H} e^{\kappa} | \text{AP1roG} \rangle - E c_i^a), \quad (2)$$

gdzie $\{\lambda_i^a\}$ to nieoznaczone mnożniki Lagrange'a. W powyższym równaniu κ oznacza generator rotacji orbitali:

$$\kappa = \sum_{p>q} \kappa_{pq} (a_p^\dagger a_q - a_q^\dagger a_p), \quad (3)$$

gdzie (κ_{pq}) jest macierzą antysymetryczną i jej zadaniem jest transformacja do nowej ortogonalnej bazy przy użyciu transformacji typu $U = e^{\kappa}$, a $e^{-\kappa} \hat{H} e^{\kappa}$ jest hamiltonianem w zoptymalizowanej bazie.⁸³ $|\Phi_{ii}^{a\bar{a}}\rangle$ oznacza wyznacznik z pojedynczo wzbudzoną parą elektronową względem wyznacznika referencyjnego $|\Phi_0\rangle$. W wariacyjnej metodzie optymalizacji orbitali gradient orbitalny \mathbf{g} uzyskuje się jako pochodną cząstkową funkcjonału energii Lagrange'a względem współczynników rotacji orbitali $\{\kappa_{pq}\}$ policzonych w punkcie $\kappa = 0$ [H6,H7]:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \kappa_{pq}} \right|_{\kappa=0} &= \langle \Phi_0 + \sum_{i,a} \lambda_i^a \Phi_{ii}^{a\bar{a}} | [(a_p^\dagger a_q - a_q^\dagger a_p), \hat{H}] | \text{AP1roG} \rangle \\ &\quad - \langle \Phi_0 | [(a_p^\dagger a_q - a_q^\dagger a_p), \hat{H}] | \text{AP1roG} \rangle \sum_{ia} \lambda_i^a c_i^a. \end{aligned} \quad (4)$$

W przeciwieństwie do rotacji orbitali w tradycyjnej metodzie sprzężonych klasterów, rotacje pomiędzy blokami orbitali zajęty–zajęty oraz nieobsadzony–nieobsadzony są niezerowe, przez co muszą być uwzględnione w równaniach na gradient orbitalny. Zatem indeksy p i q operują w zakresie wszystkich obsadzonych i nieobsadzonych orbitali. Wyznaczenie nieoznaczonych mnożników Lagrange'a $\{\lambda_i^a\}$ wymaga rozwiązania dodatkowego układu równań zdefiniowanych poprzez $\partial \mathcal{L} / \partial c_i^a$, podobnie jak poprzednio, liczonych w punkcie $\kappa = 0$, co prowadzi do układu równań na nieoznaczone mnożniki Lagrange'a, analogicznie do układu równań Λ w metodzie sprzężonych

Krzysztof Bogdan

klasterów:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_i^a} \right|_{\kappa=0} &= \langle \Phi_0 | \hat{H} a_a^\dagger a_{\bar{a}}^\dagger a_{\bar{a}} a_i | \text{AP1roG} \rangle + \sum_{jb} \lambda_j^b \langle \Phi_{jj}^{b\bar{b}} | \hat{H} a_a^\dagger a_{\bar{a}}^\dagger a_{\bar{a}} a_i | \text{AP1roG} \rangle \\ &\quad - E \lambda_i^a - \langle i\bar{i} | a\bar{a} \rangle \sum_{jb} \lambda_j^b c_j^b = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Narzucenie wymogu, że pochodna \mathcal{L} względem nieoznaczonych mnożników Lagrange'a $\{\lambda_i^a\}$ jest stacjonarna, prowadzi do standardowych równań na macierz współczynników gaminalowych:

$$\left. \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda_i^a} \right|_{\kappa=0} = \langle \Phi_{i\bar{i}}^{a\bar{a}} | \hat{H} | \text{AP1roG} \rangle - E c_i^a = 0. \quad (6)$$

Aby uzyskać unitarną macierz transformacji U , musimy najpierw rozwinąć Lagrangian energii jako funkcję κ do drugiego rzędu:

$$\mathcal{L}^{(2)}(\kappa) = \mathcal{L}^{(0)} + \kappa^\dagger \mathbf{g} + \frac{1}{2} \kappa^\dagger \mathbf{A} \kappa, \quad (7)$$

gdzie \mathbf{A} jest Hessianem orbitali molekularnych, a \mathbf{g} gradientem orbitalnym, którego elementy są zdefiniowane poprzez równanie (4).

Zatem minimalizacja Lagrangianu względem $\{\kappa_{pq}\}$ prowadzi do dobrze znanych wyrażeń na współczynniki rotacji orbitali:

$$\kappa = -\mathbf{A} \mathbf{g}. \quad (8)$$

Wówczas, gdy gradient orbitalny i Hessian są wyznaczone, macierzowa reprezentacja κ może być uzyskana z powyższego równania. Macierz transformacji jest wówczas przybliżona jako $U \approx 1 + \kappa + \frac{1}{2} \kappa^\dagger \kappa$, a następnie zortogonalizowana.

c.3.2 Niewariacyjne metody optymalizacji orbitali

Oprócz wariacyjnej metody optymalizacji orbitali, zostały również wyprowadzone odmienne (przybliżone) schematy optymalizacji orbitali bazujące na uogólnionym twierdzeniu Brillouina⁸⁴ dla funkcji falowych typu *seniority-zero*.^{85,86} Odpowiednie algorytmy zostały zaprezentowane w publikacjach [H6] oraz [H7]. W przeciwieństwie do wariacyjnej techniki optymalizacji orbitali, niewariacyjne metody optymalizacji nie wymagają rozwiązania równań Λ dla AP1roG. W zamian, metody te bazują na założeniu, że sektory *seniority-zero* oraz *seniority-zero-plus-dwa* mogą być rozdzielone (liczba *seniority* oznacza tutaj liczbę niesparowanych elektronów w wyznaczniku Slatera). Optymalny zbiór orbitali uzyskuje się wymagając wyżej wymienionego warunku rozdziału sektorów. Aby zrozumieć relację pomiędzy optymalizacją orbitali, a rozdziałem sektorów $\Omega = 0, 2$ i $\Omega = 0$, załóżmy, że $\Psi_{\text{oo}}^{(0)}$ jest rozwinięciem funkcji typu CI zbudowanej tylko i wyłącznie z konfiguracji zamknięto-powłokowych, to znaczy, funkcji typu *seniority-zero*, zbudowanej ze zbioru zoptymalizowanych orbitali. Następnie przyjmijmy, że $\Psi_{\text{oo}}^{(0,2)}$ jest rozwinięciem typu CI zawierającym zarówno konfiguracje zamknięto-powłokowe, jak i wyznaczniki Slatera z dokładnie dwoma nie-

sparowanymi elektronami, to jest, rozwinięciem typu CI ograniczonym do *seniority-zero-plus-dwa* w bazie zoptymalizowanych orbitali. Zakładając, że optymalny zbiór orbitali dla sektora *seniority-zero-plus-dwa* jest bardzo bliski zbiorowi orbitali dla *seniority-zero*, możemy zapisać:

$$\Psi_{\text{oo}}^{(0,2)} = \Psi_{\text{oo}}^{(0)} + \Psi_{\text{oo}}^{(2)} = \left(1 + \sum_{p \neq q} t_{pq} a_p^\dagger a_q\right) \Psi_{\text{oo}}^{(0)}, \quad (9)$$

gdzie $\{t_{pq}\}$ są współczynnikami rozwinięcia. Zachodzi zatem następująca relacja:

$$\langle \Psi_{\text{oo}}^{(0,2)} | \hat{H} | \Psi_{\text{oo}}^{(0,2)} \rangle - \langle \Psi_{\text{oo}}^{(0)} | \hat{H} | \Psi_{\text{oo}}^{(0)} \rangle = 0. \quad (10)$$

Powyższy warunek jest spełniony do pierwszego rzędu względem $\{t_{pq}\}$, podczas gdy $\{t_{pq}\}$ jest macierzą antysymetryczną. W tym przypadku wkład od *seniority-dwa* do $\Psi_{\text{oo}}^{(0,2)}$ (drugi człon z prawej strony równania (9)) może być zapisany jako:

$$\Psi_{\text{oo}}^{(2)} = \sum_{p > q} t_{pq} (a_p^\dagger a_q - a_q^\dagger a_p) \Psi_{\text{oo}}^{(0)}. \quad (11)$$

Używając powyższego równania można znacznie uprościć warunek podziału w równaniu (10). Zostawiając tylko człony do pierwszego rzędu w $\{t_{pq}\}$, uzyskuje się przybliżone kryterium podziału:

$$\langle \Psi_{\text{oo}}^{(2)} | \hat{H} | \Psi_{\text{oo}}^{(0)} \rangle + \langle \Psi_{\text{oo}}^{(0)} | \hat{H} | \Psi_{\text{oo}}^{(2)} \rangle + \mathcal{O}(t^2) = 0.$$

Podstawiając równanie (11) do powyższego wyrażenia, przybliżone kryterium podziału może być zapisane jako:

$$\langle \Psi_{\text{oo}}^{(0)} | \left[(a_q^\dagger a_p - a_p^\dagger a_q), \hat{H} \right] | \Psi_{\text{oo}}^{(0)} \rangle = 0 \quad \forall p > q, \quad (12)$$

co jest równoważne z uogólnionym twierdzeniem Brillouina⁸⁴ dla parametrów orbitali funkcji falowej typu *seniority-zero*.^{85,86}

Dlatego też, rozdział sektora *seniority-zero-plus-dwa* od *seniority-zero* jest równoważny z wymaganiem, że część zależna od orbitali w uogólnionym twierdzeniu Brillouina jest spełniona dla funkcji falowej $\Omega = 0$ do pierwszego rzędu. W przypadku, gdy wyższe rzędy w $\{t_{pq}\}$ stają się ważne, uproszczenie równania (10) w celu spełnienia zależności (12) nie jest słuszne, w wyniku czego funkcja falowa *seniority-zero-plus-dwa* da niższą wartość własną niż rozwinięcie CI dla sektora *seniority-zero*.⁸⁷ Poniżej będziemy używać równania (12) jako punktu startowego do wyprowadzenia różnych przybliżonych schematów optymalizacji orbitali.

Wybór optymalnego zbioru orbitali w taki sposób, aby równanie (12) było spełnione, wiąże się z bardzo niekorzystnym skalowaniem obliczeń wraz z rozmiarem układu. Koszt obliczeniowy może jednak zostać zredukowany jeśli przyjmie się dwa założenia opisane w literaturze.⁵² Po pierwsze, zakłada się, że model AP1roG stanowi przyzwoite przybliżenie do funkcji falowej *seniority-zero*, tzn., $|\text{AP1roG}\rangle \approx |\Psi^{(0)}\rangle$. Dobra jakość przybliżenia AP1roG do funkcji falowej CI z podwójnie zajętymi orbitalami (DOCI), to jest, funkcji falowej ograniczonej do sektora *seniority-zero* została udoku-

mentowana w literaturze wieloma numerycznymi przykładami.^{52,82,88,89} Zatem zbiór zoptymalizowanych orbitali można uzyskać rozwiązując:

$$\langle \text{AP1roG} | \left[(a_q^\dagger a_p - a_p^\dagger a_q), \hat{H} \right] | \text{AP1roG} \rangle = 0 \quad \forall p > q. \quad (13)$$

Niestety, koszt rozwiązania powyższego równania jest nadal duży i skaluje się bardzo niekorzystnie wraz ze wzrostem rozmiaru układu, zmuszeni jesteśmy zatem do dalszych uproszczeń w celu uzyskania akceptowalnie niskich kosztów obliczeń. Drugie, bardziej pragmatyczne założenie, opiera się na ograniczeniu przestrzeni wzbudzeń tylko i wyłącznie do pojedynczych wzbudzeń par elektronowych względem wyznacznika referencyjnego $|\Phi_0\rangle$. Wówczas, optymalny zbiór parametrów orbitali może zostać wyznaczony w obliczeniowo wydajny sposób. W takiej sytuacji, równanie (13) redukuje się do:

$$\langle \Phi_0 + \sum_{i,a} c_i^a \Phi_{ii}^{a\bar{a}} | \left[(a_q^\dagger a_p - a_p^\dagger a_q), (e^{-\kappa} \hat{H} e^\kappa) \right] | \text{AP1roG} \rangle = 0 \quad \forall p > q, \quad (14)$$

gdzie hamiltonian został jawnie napisany w zoptymalizowanej bazie. Równanie (14) reprezentuje zatem punkt startowy dla różnych procedur optymalizacji orbitali mających na celu rozdzielenie sektorów *seniority-zero-plus-dwa* i *seniority-zero*.

W pierwszym niewariacyjnym schemacie optymalizacji orbitali nie stosuje się dalszych uproszczeń i $\{\kappa_{pq}\}$ są zoptymalizowane w taki sposób, aby równanie (14) było spełnione. Ponieważ działanie $a_p^\dagger a_q$ na stan bra (czy też równoważnie na stan ket) równania (14) generuje funkcję falową *seniority-zero*, optymalny zbiór orbitali jest uzyskany narzucając wymóg, aby rzutowanie sektora *seniority-zero* na funkcję AP1roG zniknęło, tzn., hamiltonian nie łączył sektorów *seniority-dwa* i *seniority-zero* w przypadku optymalnej bazy orbitalnej. Dlatego też, równanie (14) zostało nazwane rzutowaniem *seniority-dwa* przy użyciu komutatora (PS2c), a lewa strona równania (14) orbitalnym gradientem PS2c, $\mathbf{g}^{(\text{PS2c})}(\boldsymbol{\kappa})$. Należy zauważyć, że schemat optymalizacji PS2c jest bardzo podobny do wariacyjnej optymalizacji orbitali. Podczas gdy wariacyjna metoda optymalizacji wymaga rozwiązań dla $\{\lambda_i^a\}$ w celu skonstruowania wielkości pośrednich (jedno- i dwu-cząstkowych macierzy gęstości odpowiedzi), w metodzie PS2c wymagane są tylko współczynniki geminalowe.

W drugiej niewariacyjnej metodzie optymalizacji orbitali narzucone zostają ostrzejsze ograniczenia, w ramach których każdy człon komutatora znika osobno:

$$\langle \Phi_0 + \sum_{i,a} c_i^a \Phi_{ii}^{a\bar{a}} | (a_q^\dagger a_p - a_p^\dagger a_q) (e^{-\kappa} \hat{H} e^\kappa) | \text{AP1roG} \rangle = 0 \quad \forall p > q. \quad (15)$$

Należy zauważyć, że powyższe równanie jest nadal antysymetryczne względem indeksów p, q . Dlatego też, powyższe równanie będzie oznaczane jako antysymetryczna metoda rzutowania typu *seniority-dwa* (PS2a), a lewa strona równania (15) jako gradient orbitalny PS2a, $\mathbf{g}^{(\text{PS2a})}(\boldsymbol{\kappa})$.

W najbardziej radykalnym przybliżeniu do optymalizacji orbitali, wymaga się aby pierwszy człon w równaniu (15) był indywidualnie równy zero oraz upraszcza się

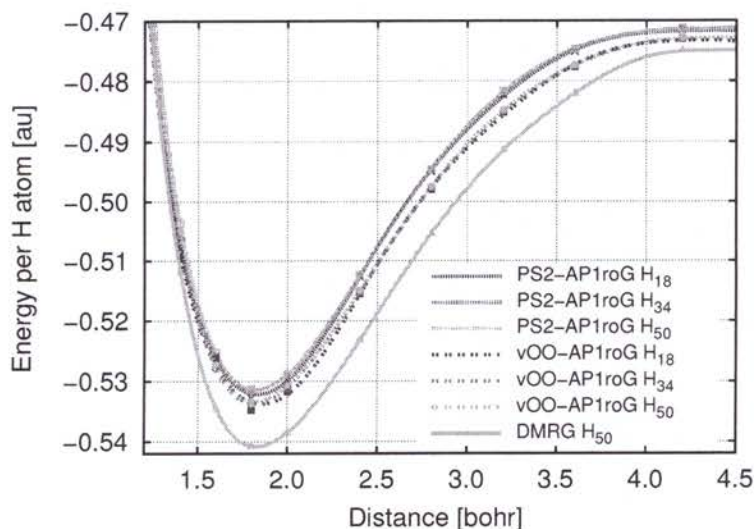
warunek rzutowania *seniority-dwa* do:

$$\langle \Phi_0 + \sum_{i,a} c_i^a \Phi_{ii}^{a\bar{a}} | a_q^\dagger a_p (e^{-\kappa \hat{H}} e^\kappa) | \text{AP1roG} \rangle = 0 \quad \forall p > q. \quad (16)$$

Wybór ten został dokonany poprzez analogię do twierdzenie Brillouina dla teorii Hartree–Focka (HF). Należy jednak zauważyć, że w przypadku teorii HF powyższa zależność jest znana jako twierdzenie Brillouina dla zamknięto-powłokowego wyznacznika Slatera. Powyższe równanie odpowiada warunkowi PS2, a lewa strona równania gradientowi orbitalnemu PS2, $\mathbf{g}^{(\text{PS2})}(\boldsymbol{\kappa})$. Dla wszystkich niewariacyjnych technik optymalizacji orbitali, macierzowa reprezentacja $\boldsymbol{\kappa}$, a co za tym idzie, unitarna macierz transformacji, jest otrzymywana z równania (8) używając odpowiedniego gradientu orbitalnego $\mathbf{g}^{(\text{PS2x})}(\boldsymbol{\kappa} = 0)$ wyznaczonego dla danego zbioru orbitali oraz (diagonalnego) Hesjanu orbitalnego, $\mathbf{A}_{pq,pq} = \left. \frac{\partial \mathbf{g}_{pq}}{\partial \kappa_{pq}} \right|_{\boldsymbol{\kappa}=0}$.

c.3.3 Ocena przydatności metody AP1roG z rotacją orbitali

Ocena dokładności wariacyjnej i niewariacyjnych metod optymalizacji orbitali została przeprowadzona w oparciu o szereg skomplikowanych zagadnień wielo-referencyjnych. W szczególności, zbadane zostały: procesy dysocjacji łańcuchów wodorowych zawierających aż do 50 atomów wodoru [H7,H8] oraz dwuatomowych molekuł z drugiego rzędu układu okresowego pierwiastków (LiF, C₂) [H7], modelowa reakcja wprowadzania Be–H₂, proces automeryzacji cyklobutadienu, a także stabilność energetyczna pirydyny w formach mono-cyklicznej i bi-cyklicznej [H6]. Jako przykład, zaprezen-



Rysunek 1: Energia całkowita przypadająca na atom wodoru w łańcuchach wodorowych o różnej długości, uzyskana z metod optymalizacji orbitali PS2 i wariacyjnej. Dane referencyjne DMRG zostały zapożyczone z pracy Hachmanna.⁹⁰

towane zostały proces dysocjacji liniowego łańcucha wodorowego (Rysunek 1), wysokość bariery energetycznej w procesie automeryzacji cyklobutadienu (Tabela 1) oraz stabilność energetyczna pirydyny w formach mono-cyklicznej i bi-cyklicznej (podsumowanie wyników w Tabeli 2)

Symetryczna dysocjacja liniowego łańcucha wodorowego o długości do 50 atomów jest powszechnie używanym modelem molekularnym w silnie skorelowanych układach i pozostaje jednym z najtrudniejszych wyzwań dla konwencjonalnej chemii kwantowej.⁹⁰⁻⁹³ Ponadto, studiowanie (symetrycznej) dysocjacji łańcuchów wodoru pozwala na numeryczną ocenę zachowania konsystencji rozmiarowej podczas optymalizacji orbitali w wariacie PS2. Rysunek 1 przedstawia energię referencyjną uzyskaną z algorytmu DMRG przypadającą na atom wodoru dla symetrycznego rozciągania H₅₀. Ogólna zgodność pomiędzy sposobami optymalizacji orbitali w wariantach PS2 i wariacyjnym jest zadowalająca. Większe odchylenia od referencyjnych danych DMRG można zaobserwować w okolicy minimum krzywej i wynika to z braku zdolności metody AP1roG do opisu dynamicznych efektów korelacyjnych, które jednak można dodać *a posteriori* (*vide infra*). Dla dużych odległości międzyatomowych, energia przypadająca na atom wodoru uzyskana dla krzywych PS2 i wariacyjnej jest równoległa do referencji DMRG.

Ponadto, wyniki numeryczne dla cyklobutadienu i pirydyny pokazały, że dokładność metod PS2a- oraz PS2c-AP1roG jest dla większości przypadków taka sama. W szczególności, schemat optymalizacji orbitali PS2c daje energie całkowite i różnice energetyczne bardzo zbliżone do wariacyjnej metody optymalizacji orbitali. Tak jak można byłoby się spodziewać, metoda PS2a-AP1roG daje wyższe energie całkowite niż te uzyskane z metod PS2c-AP1roG oraz voo-AP1roG, co jest wynikiem dodatkowych ograniczeń na gradient orbitalny niż ma to miejsce w przypadku PS2c-AP1roG oraz voo-AP1roG. Dla wszystkich przebadanych wielo-referencyjnych układów, zoptimalizowane orbitale uzyskane z metod PS2a- oraz PS2c-AP1roG są nieodróżnialne

Tablica 1: Wielkość bariery energetycznej dla procesu automeryzacji cyklobutadienu. Różnice względem wielo-referencyjnej metody Mk-MRCCSD(T) podane są w nawiasach. GS: stan podstawowy; TS: stan przejściowy.

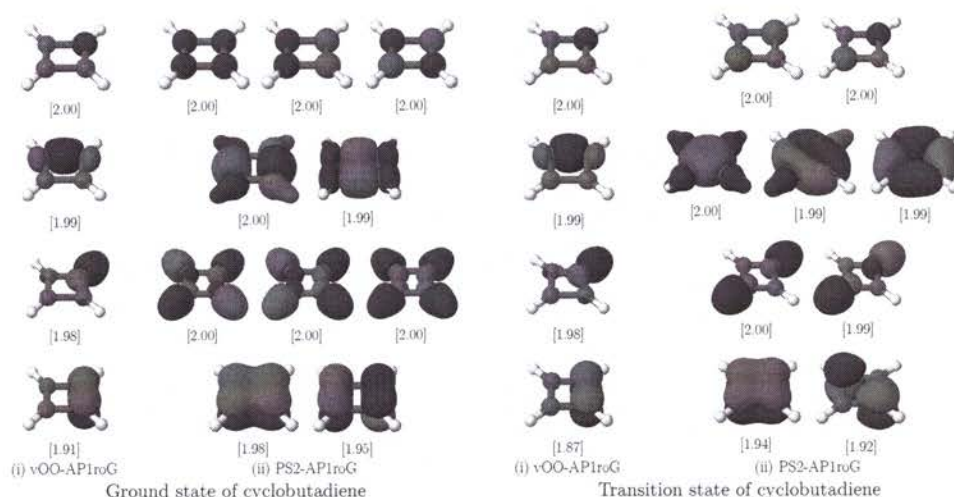
Metoda	Energia całkowita [Hartree]		Bariera energetyczna	
	GS	TS	[Hartree]	[kcal/mol]
PS2-AP1roG	-153.719 321	-153.690 619	0.028 702	18.0 (+10.2)
PS2a-AP1roG	-153.884 005	-153.850 491	0.033 514	21.0 (+13.2)
PS2c-AP1roG	-153.886 993	-153.854 496	0.032 497	20.4 (+12.6)
voo-AP1roG	-153.887 097	-153.854 631	0.032 466	20.4 (+12.6)
MP2	-153.643 539	-153.592 092	0.051 447	32.3 (+24.5)
CAS(4,4)SCF	-153.713 999	-153.630 231	0.083 768	52.6 (+44.8)
NEVPT2/CAS(4,4)	-154.190 998	-154.125 766	0.065 232	40.9 (+33.1)
CAS(20,16)SCF	-153.814 502	-153.758 254	0.056 248	35.3 (+27.5)
NEVPT2/CAS(20,16)	-154.167 433	-154.101 856	0.065 577	41.2 (+33.4)
Mk-MRCCSD(T) ⁹⁴	-	-	-	7.8
Eksperyment ⁹⁵	-	-	-	1.6-10

Tablica 2: Stabilność energetyczna molekuly pirydyny w formach mono-cyklicznej i bi-cyklicznej. Różnice względem referencji Mk-MRCCSD(T) podane są w nawiasach.

Metoda ^a	Energia całkowita [Hartree]		ΔE (bi-cykliczna, mono-cykliczna)	
	mono-cykliczna	bi-cykliczna	[Hartree]	[kcal/mol]
PS2a-AP1roG	-245.806 197	-245.797 390	0.008 807	5.5 (-3.3)
PS2c-AP1roG	-245.822 958	-245.798 196	0.024 763	15.5 (+6.7)
voo-AP1roG	-245.823 951	-245.799 810	0.024 140	15.2 (+6.4)
MP2	-246.414 371	-246.396 546	0.017 825	11.2 (+2.4)
CAS(8,8)SCF	-245.500 591	-245.467 299	0.033 291	20.9 (+12.1)
NEVPT2/CAS(8,8)	-246.403 581	-246.393 769	0.009 812	6.2 (-2.6)
CCSD ⁹⁶	-	-	-	-3.6 (-12.4)
tailored CCSD ¹¹	-	-	-	6.8 (-2.0)
tailored CCSD(T) ¹¹	-	-	-	9.0 (+0.2)
Mk-MRCCSD(T) ⁹⁶	-	-	-	8.8

^a W obliczeniach AP1roG, MP2, CASSCF oraz NEVPT2 użyto tej samej geometrii jak w poniższej pracy 97

od orbitali molekularnych otrzymanych z voo-AP1roG. W dodatku, wszystkie trzy wyżej wymienione metody optymalizacji orbitali dają rozwiązania, w których orbitale mają złamaną symetrię (zlokalizowane, hybrydowe orbitale molekularne). Jako przykład na Rysunku 2 przedstawiono zoptymalizowane orbitale molekularne dla części walencyjnej stanów podstawowego i przejściowego cyklobutadienu. W przeciwień-



Rysunek 2: Obsadzone walencyjne orbitale molekularne voo- oraz PS2-AP1roG dla struktury prostokątnej i kwadratowej (stan przejściowy) cyklobutadienu. Techniki optymalizacji orbitali voo-, PS2c- oraz PS2a-AP1roG prowadzą do takich samych pod względem jakościowym orbitali molekularnych.

stwie do metod PS2c-, PS2a- oraz voo-AP1roG, metoda optymalizacji orbitali PS2, a także jej zbieżność są bardzo czułe na rodzaj użytych orbitali startowych. W szczególności, zaobserwowano, że metoda PS2-AP1roG stara się unikać łamania symetrii, co prowadzi do bardziej zdelokalizowanych orbitali molekularnych, jeśli jako orbitali startowych użyje się orbitali zlokalizowanych. Jednak schemat optymalizacji orbitali PS2 ma kłopoty ze zbieżnością dla większych układów molekularnych, co może być wynikiem dużych uproszczeń wprowadzonych dla gradientu orbitalnego. Dla porównania, zbieżność w metodach PS2a- oraz PS2c-AP1roG nie stanowi raczej problemu. Optymalizacja orbitali w metodzie PS2 jest szybsza i sprawniejsza, gdy jako startowych orbitali użyje się (zdelokalizowanych) orbitali kanonicznych, w metodach typu PS2a-, PS2c- oraz voo-AP1roG zbieżność jest natomiast szybsza, gdy startuje się ze zlokalizowanych orbitali. Mimo że metody PS2- i PS2a-AP1roG wymagają wyliczenia elementów trzy-cząstkowych zredukowanych macierzy gęstości do obliczenia gradientu orbitalnego, obliczenia wszystkich zaprezentowanych schematów optymalizacji orbitali w metodzie AP1roG są ograniczone poprzez cztero-indeksową transformację, która skaluje się jak $\mathcal{O}(N^5)$. Należy podkreślić, że technika znana jako przesunięcie poziomu (ang. level shift) była niezbędna do uzyskania szybkiej zbieżności rotacji orbitali w metodzie PS2a-AP1roG. To niestety niszczy kwadratową zbieżność. Ponadto, wszelkie problemy związane ze zbieżnością w niewariacyjnych metodach optymalizacji orbitali mogą być wynikiem pragmatycznego przybliżenia przestrzeni rzutowania do wyznaczników z pojedynczo wzbudzonymi parami elektronowymi. Ten problem może zostać wyeliminowany poprzez uwzględnienie par elektronowych wyższych rzędów. W praktycznych zastosowaniach, rekomendowane jest użycie metody voo-AP1roG, ponieważ jest najbardziej stabilna i niezbyt czuła na rodzaj użytych orbitali startowych w przypadku większych układów molekularnych (więcej przykładów można znaleźć w pracach [H6,H7]). Niewariacyjne techniki optymalizacji mogą jednak pomóc wy dostać się z lokalnych minimów w przypadku napotkania trudności ze zbieżnością w wariacyjnej metodzie optymalizacji orbitali.

Podsumowując, badania nad wielo-referencyjnymi problemami udowodniły, że metoda AP1roG w połączeniu z optymalizacją orbitali może być uważana za alternatywę do standardowych metod chemii kwantowej. Dla układów zbadanych w pracach [H6-H8], metody PS2a-, PS2c- oraz voo-AP1roG dają niższe energie całkowite niż CAS-SCF, a różnice energetyczne są znacznie bliższe danym referencyjnym uzyskanym z NEVPT2 i wielo-referencyjnej metody sprzężonych klastrów.

c.4 Ocena dokładności metod geminalowych przy użyciu teorii informacji kwantowej

W poprzednim paragrafie opisano w jaki sposób metoda AP1roG w połączeniu z optymalizacją orbitali może być użyta do wiarygodnego modelowania układów silnie skorelowanych, jak i molekuł z wielokrotnie zdegenerowanymi stanami. Niestety, większość dotychczas przeprowadzonej analizy oparta była na argumentach energetycznych, czy też analizie pojedynczych funkcji korelacyjnych takich jak liczba obsadzeń orbitali, z pominięciem głębszej analizy funkcji falowej AP1roG. W następnej z cyklu prac habilitacyjnych [H3], zbadana została jakość przybliżenia AP1roG do dokładnej (ściśle) funkcji falowej dla jedno-wymiarowych układów zdominowanych

przez kwantowe fluktuacje. I tak, w pracy [H3] użyto elementów teorii informacji kwantowej, splątania kwantowego orbitali, w celu oceny jakości elektronowej funkcji falowej.^{43,98–100,100–103} Tak jak zostało to przedstawione w pracy [H5], wielkości te są szczególnie przydatne do analizy efektów korelacyjnych,^{43,99} zrozumienia reakcji chemicznych,^{101,104–109} obserwowania drastycznych zmian w funkcji falowej,^{110–112} a także wyboru optymalnych przestrzeni orbitali aktywnych.^{113,114} W niniejszym paragrafie, przedstawiona zostanie szczegółowa analiza efektów korelacyjnych odtworzonych w metodzie AP1roG. Splątanie kwantowe orbitali oraz analiza efektów korelacyjnych przeprowadzona została w oparciu o dwie wielkości entropowe, takie jak entropia pojedynczego orbitalu (ang. single-orbital entropy) oraz wzajemna informacja pary orbitali (ang. orbital-pair mutual information), ilościowo określające splątanie i korelację pomiędzy orbitalami. Entropię splątania orbitalu i , nazywaną również pojedynczą entropią orbitalu, można policzyć z wartości własnych zredukowanej macierzy gęstości dla jednego orbitalu $\omega_{\alpha;i}$:¹¹⁵

$$s_i = - \sum_{\alpha=1}^4 \omega_{\alpha;i} \ln \omega_{\alpha;i}. \quad (17)$$

Entropia pojedynczego orbitalu jest zatem entropią von Neumanna dla zredukowanej macierzy gęstości danego orbitalu, którego elementy można wyliczyć z jedno- i dwucząstkowej zredukowanej macierzy gęstości γ_q^p i Γ_{rs}^{pq} dla danej funkcji falowej $|\Psi\rangle$ [H5]:

$$\gamma_q^p = \frac{\langle \Psi | a_p^\dagger a_q | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (18)$$

oraz

$$\Gamma_{rs}^{pq} = \frac{\langle \Psi | a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (19)$$

bądź też za pomocą uogólnionych funkcji korelacyjnych.^{100,101} Jedno-cząstkowa zredukowana macierz gęstości ρ_i zawiera stany bazowe jedno-orbitalowej przestrzeni Focka ($|-\rangle$, $|\uparrow\rangle$, $|\downarrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\rangle$) i jest zatem macierzą o wymiarach 4×4 . W podobny sposób mierzy się splątanie kwantowe dwóch orbitali za pomocą podwójnej entropii orbitali $s_{i,j}$:

$$s_{i,j} = - \sum_{\alpha=1}^{16} \omega_{\alpha;i,j} \ln \omega_{\alpha;i,j}, \quad (20)$$

gdzie $\omega_{\alpha;i,j}$ to wartości własne dwu-orbitalnej zredukowanej macierzy gęstości $\rho_{i,j}$ zdefiniowanej poprzez stany bazowe dwu-orbitalowej przestrzeni Focka (16 możliwych stanów w przypadku części przestrzennej orbitalu). W przeciwieństwie do ρ_i , macierzowe elementy $\rho_{i,j}$ mogą być zapisane używając elementów jedno-, dwu-, trzy-, i cztero-cząstkowych zredukowanych macierzy gęstości γ_q^p , Γ_{rs}^{pq} , Γ_{stu}^{pqr} i Γ_{tuvw}^{pqrs} :

$$\Gamma_{stu}^{pqr} = \frac{\langle \Psi | a_p^\dagger a_q^\dagger a_r^\dagger a_u a_t a_s | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (21)$$

oraz

$$\Gamma_{tuvw}^{pqrs} = \frac{\langle \Psi | a_p^\dagger a_q^\dagger a_r^\dagger a_s^\dagger a_w a_v a_u a_t | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (22)$$

Mając dane s_i i $s_{i,j}$, możemy określić ilościowo korelację pomiędzy dwoma orbitalami i oraz j przy pomocy wzajemnej informacji pary orbitali:^{98,115,116}

$$I_{i|j} = s_i + s_j - s_{i,j}, \quad (23)$$

która zawiera zarówno korelacje klasyczne, jak i kwantowe. Jest powszechnie zaakceptowane, że wzajemna informacja mierzy korelację pomiędzy parami orbitali. W następnym paragrafie pokrótce przedstawione zostaną uproszczenia dla funkcji falowej typu *seniority-zero*, pozwalające na wyznaczanie elementów jedno- i dwu-orbitalowej zredukowanej macierzy gęstości bez dodatkowych kosztów obliczeniowych w porównaniu z optymalizacją orbitali. [H3,H5]

c.4.1 Funkcje korelacyjne dla funkcji falowej *seniority-zero*

Jeśli ograniczy się rozwinięcie funkcji CI tylko do podwójnie wzbudzonych wyznaczników Slatera, to znaczy funkcji falowej typu *seniority-zero*, wielkości ρ_i i $\rho_{i,j}$ przybierają bardzo prostą formę. Ograniczając rozwinięcie funkcji falowej wyłącznie do podwójnie obsadzonych lub niezajętych orbitali, macierz ρ_i o wymiarach 4×4 zostaje zredukowana do macierzy 2×2 , a macierz $\rho_{i,j}$ o wymiarach 16×16 redukuje się do macierzy 4×4 . Ponadto, dla funkcji falowej typu *seniority-zero* możemy użyć relacji: $\gamma_{\bar{p}}^p = \gamma_{\bar{p}}^{\bar{p}} = \Gamma_{\bar{p}\bar{p}}^{p\bar{p}}$ and $\Gamma_{\bar{p}\bar{q}}^{p\bar{q}} = 4\Gamma_{\bar{p}\bar{q}\bar{q}}^{p\bar{p}\bar{q}}$ ¹¹⁷ (\bar{p} jest równoważne z p_\downarrow), tak że, tylko jedno- i dwu-cząstkowe zredukowane macierze gęstości są użyte do opisanie ρ_i oraz $\rho_{i,j}$. W szczególności, wygląda to następująco:

$$\rho_i = \begin{pmatrix} 1 - \gamma_i^i & 0 \\ 0 & \gamma_i^i \end{pmatrix} \quad (24)$$

dla jedno-orbitalnej zredukowanej macierzy gęstości i funkcji typu *seniority-zero* w bazie $\{-, \# \}$, oraz

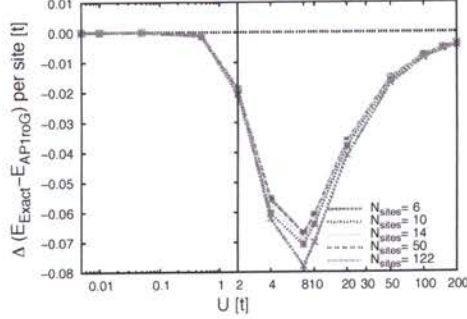
$$\rho_{j,i} = \begin{pmatrix} 1 - \gamma_i^i - \gamma_j^j + \Gamma_{j\bar{i}}^{j\bar{i}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_i^i - \Gamma_{j\bar{i}}^{j\bar{i}} & -\Gamma_{j\bar{j}}^{i\bar{i}} & 0 \\ 0 & -\Gamma_{i\bar{i}}^{j\bar{j}} & \gamma_j^j - \Gamma_{j\bar{i}}^{j\bar{i}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Gamma_{j\bar{i}}^{j\bar{i}} \end{pmatrix} \quad (25)$$

dla dwu-orbitalnej zredukowanej macierzy gęstości i funkcji typu *seniority-zero* w bazie $\{-, -, \#, \#, -, \#, \#\}$. Należy pokreślić, że dla funkcji falowej typu *seniority-zero* maksymalna wartość s_i wynosi $\ln 2$ (dla porównania, w przypadku ogólnej jedno-orbitalnej zredukowanej macierzy gęstości wartość ta wynosi $\ln 4$).

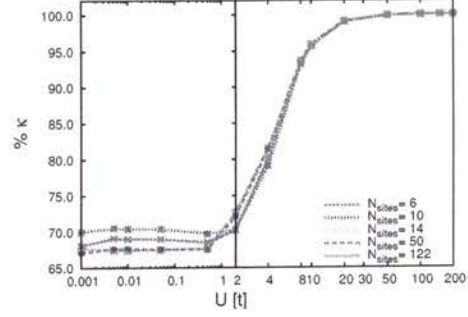
W przypadku AP1roG, do konstrukcji ρ_i i $\rho_{i,j}$ używa się jedno- i dwu-cząstkowych zredukowanych macierzy gęstości odpowiedzi, zdefiniowanych jako:

$$\gamma_q^p = \langle \Phi_0 | (1 + \Lambda) e^{-\hat{T}_p} a_p^\dagger a_q e^{\hat{T}_p} | \Phi_0 \rangle \quad (26)$$

Katarzyna Bogutka



Rysunek 3: Odchylenia energii całkowitej voo-APIroG od wartości ścisłych dla różnej siły dodatniego miejscowego oddziaływania (ang. repulsive on-site interaction) w periodycznym jedno-wymiarowym modelu Hubbarda dla $N_{\text{sites}} = 6, 10, 14, 50, 122$. Wartości ścisłe dla małych wartości U ($U < 0.001t$) i $N_{\text{sites}} = 50, 122$ nie zbiegły się.



Rysunek 4: Procent energii korelacji $\%K$ odtworzony przez metodę APIroG dla różnej siły dodatniego miejscowego oddziaływania (ang. repulsive on-site interaction) w periodycznym, w połowie obsadzonym jedno-wymiarowym modelu Hubbarda dla $N_{\text{sites}} = 6, 10, 14, 50, 122$. Wartości ścisłe dla małych wartości U ($U < 0.001t$) i $N_{\text{sites}} = 50, 122$ nie zbiegły się.

oraz

$$\Gamma_{rs}^{pq} = \langle \Phi_0 | (1 + \Lambda) e^{-\hat{T}_p} a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r e^{\hat{T}_p} | \Phi_0 \rangle, \quad (27)$$

gdzie $\Lambda = \sum_{ia} \lambda_a^i a_i^\dagger a_i^\dagger a_{\bar{a}} a_a$ jest tzw. operatorem odwrotnego wzbudzenia (ang. de-excitation operator) z nieoznaczonymi mnożnikami Lagrange'a λ_a^i uzyskanymi z rozwiązania równania (5). W dodatku, ze względu na specjalną strukturę funkcji falowej, jedynymi niezerowymi elementami pozostają γ_p^p , Γ_{pq}^{pq} oraz Γ_{pp}^{qq} . Należy podkreślić, że macierze gęstości odpowiedzi nie są w ogólności hermitowskie, tzn., $\Gamma_{pp}^{qq} \neq \Gamma_{qq}^{pp}$. Odchylenia od hermitowskości są wynikiem obcięcia operatora klasterowego i znikają w przypadku użycia pełnego operatora klasterowego w teorii sprzężonych klasterów. Ponieważ w metodzie APIroG używany jest obcięty operator klasterowy, nie można wykluczyć niesymetryczności w dwu-cząstkowych macierzach gęstości odpowiedzi. Ponadto, jeśli zdarzy się, że macierze gęstości odpowiedzi nie są symetryczne, z co za tym idzie nie są N -reprezentowalne, wartości własne $\rho_{p,q}$ mogą mieć ujemne wartości dla par orbitali p, q . Warto jednak zaznaczyć, że gdy używa się zoptymalizowanych orbitali w metodzie APIroG, N -reprezentowalność macierzy gęstości odpowiedzi nie jest problemem. Problemy z N -reprezentowalnością pojawiają się tylko w przypadku użycia kanonicznych orbitali Hartree-Focka w warunkach silnej korelacji, ujemne wartości własne są wtedy rzędu 10^{-3} lub mniejsze. Ze względu na niefizyczny charakter ujemnych wartości własnych, są one pomijane podczas liczenia funkcji korelacyjnych.

c.4.2 Korelacja par elektronowych w silnie skorelowanych układach

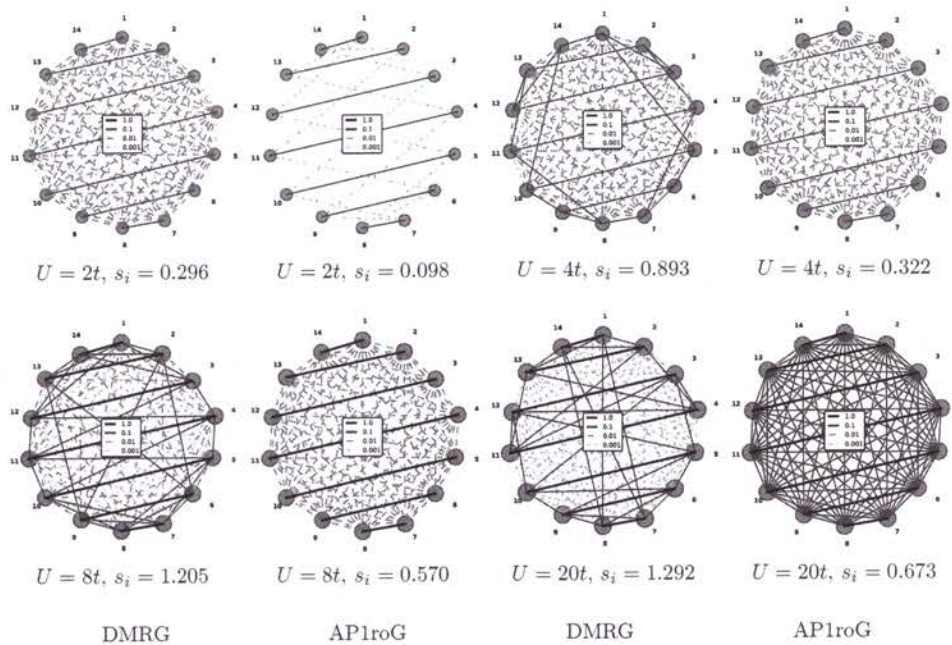
W niniejszy paragrafie, pokrótce przedyskutowane zostaną korelacje pomiędzy jedno-

cząstkowymi funkcjami użytymi do konstrukcji geminali. W szczególności, przebadane zostanie jak dokładnie model AP1roG odzwierciedla korelację par elektronowych i splątanie kwantowe orbitali w periodycznym jedno-wymiarowym modelu Hubbarda:

$$\hat{H}_{\text{Hub}} = -t \sum_{\substack{j \\ \sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}}} \left(a_{(j+1)\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + a_{j\sigma}^\dagger a_{(j+1)\sigma} \right) + U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow}, \quad (28)$$

gdzie pierwszy człon to wyraz kinetyczny, opisujący przeskoki elektronów z początkowego węzła sieci do sąsiedniego (ang. nearest-neighbor hopping), a drugi człon opisuje krótkozasięgowe dodatnie oddziaływanie typu kulombowskiego. $n_{j\sigma} = a_{j\sigma}^\dagger a_{j\sigma}$ to lokalny operator liczby elektronów (ang. local number operator). Powszechnie wiadomo, że jedno-wymiarowy model Hubbarda z połowicznym obsadzeniem dla $U = 0t$ nie posiada przerwy, a wszystkie cztery lokalne stany bazowe ($|-\rangle, |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle, |\#\rangle$) mają jednakową wagę na poziomie $\frac{1}{4}$, zatem entropia sieci (ang. site entropy) wynosi $s_i = \ln(4)$. Dla wartości $U > 0t$ pojawia się przerwa i jednocześnie wzrastają wagi pomiędzy niezajętymi, a podwójnie obsadzonymi stanami w sieci. W limicie $U/t \rightarrow \infty$, gdzie model staje się tożsamy ze spinowym-1/2 modelem Heisenberga, a stan podstawowy przyjmuje charakter antyferromagnetyczny, tylko stany $|\uparrow\rangle$ oraz $|\downarrow\rangle$ mają wagi równe 0.5, a maksymalna wartość entropii sieci wynosi wówczas $s_i = \ln(2)$. Zatem, w lokalnej sieci funkcje falowe ograniczone do par elektronowych ($|-\rangle$ oraz $|\#\rangle$), nie są w stanie poprawnie opisać korelacji w limicie U/t , a także nie są w pełni dokładne dla małych wartości U/t . W celu poprawnego modelowania takich funkcji falowych wymagana jest zmiana bazy, na taką która jest w stanie opisać periodyczny model Hubbarda z połowicznym obsadzeniem za pomocą tylko i wyłącznie stanów niezajętych i podwójnie obsadzonych. Baza tego typu może zostać wygenerowana za pomocą samo-uzgodnienia w metodzie AP1roG, jak już to zostało wcześniej opisane. Należy jednak podkreślić, że obliczenia korelacji i splątania kwantowego są zależne od rodzaju użytej bazy (węzłów), a zatem jedno- i dwu-węzłowe korelacje w metodzie AP1roG ze zoptymalizowanymi orbitalami (węzłami) będą różne od tych uzyskanych dla niezoptymalizowanych. W celu oceny poprawności metody AP1roG do opisu par korelacyjnych w jedno-wymiarowym modelu Hubbarda z połowicznym obsadzeniem zostały przeprowadzone dokładne obliczenia DMRG w bazie zoptymalizowanej dla metody AP1roG. Jako przykładu użyto badań korelacji pomiędzy węzłami w jedno-wymiarowym modelu Hubbarda o długości tylko 14 węzłów. Dodatkowe wyniki numeryczne znajdują się pracy [H3].

Zanim przejdziemy do dyskusji korelacji pomiędzy parami orbitalnymi, porównamy najpierw energie całkowite i energie korelacji uzyskane z wariacyjnej metody optymalizacji orbitali dla AP1roG do tych uzyskanych z rozwiązania równania Lieb-Wu¹¹⁸ (Rysunek 3 dla $N_{\text{sites}} = 6, 10, 14, 50, 122$) [H8]. vOO-AP1roG jest w stanie odtworzyć energie całkowite w limitach zerowym i nieskończonym dla (dodatniego) oddziaływania kulombowskiego. Największe odchylenia od ścisłych wartości (do $0.075t$ dla węzła) obserwuje się dla pośrednich wartości oddziaływania kulombowskiego, to jest w przedziale $2t < U < 50t$. Rysunek 4 pokazuje procent energii korelacji elektronicznej odtworzony przez vOO-AP1roG, policzony jako: $\% \kappa = \frac{E^{\text{voo-AP1roG}} - E^{\text{HF}}}{E^{\text{exact}} - E^{\text{HF}}} \cdot 100$. Dla granicznych wielkości U , tzn., zera i nieskończoności, rozwiązania uzyskane z

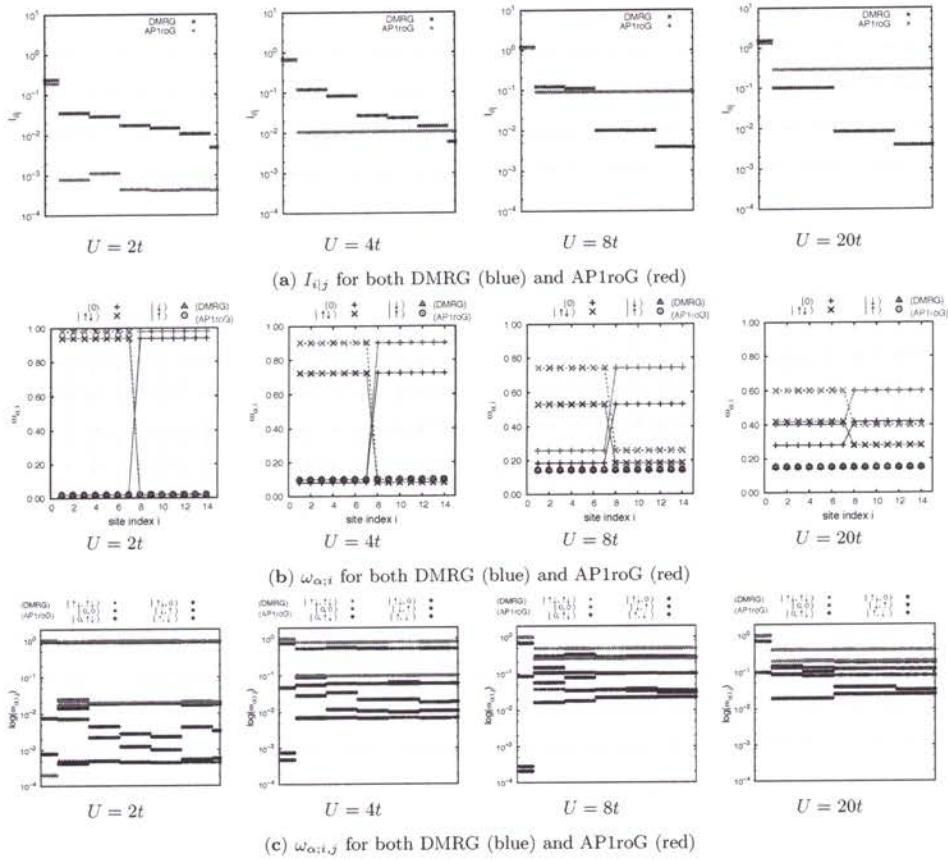


Rysunek 5: Wzajemna informacja kwantowa orbitali w cyklicznym, jedno-wymiarowym modelu Hubbarda z połowicznym obsadzeniem o długości 14 węzłów i zmiennej sile kulombowskiego oddziaływania dla bazy zoptymalizowanej pod AP1roG. Pojedyncza entropia orbitalu jest niezależna od węzłów i podana poniżej każdego z rysunków. Siła korelacji pomiędzy orbitalami w DMRG (lewa strona) i AP1roG (prawa strona) są określone kolorami kolorami: czarne linie oznaczają silną korelację, a zielone linie słabą korelację.

modelu voo-AProG stają się dokładne. Dla $U = 0$ funkcja falowa może być ściśle opisana poprzez pojedynczy wyznacznik Slatera, dlatego też wartość energii korelacji elektronowej zbliża się do zera, podczas gdy dla $U \rightarrow \infty$ stan kwantowy może być reprezentowany poprzez funkcję falową typu *perfect pairing*. Zwiększając (dodatnie) oddziaływanie kulombowskie, procent energii korelacji odtworzony przez vOO-AP1roG stopniowo się zwiększa (Rysunek 4). Mając skalowanie na poziomie pola uśrednionego, vOO-AP1roG jest w stanie odtworzyć około 71% efektów korelacyjnych w rejonie słabych oddziaływań, około 80% w rejonie pośrednim i w przybliżeniu 93% w rejonie silnej korelacji elektronowej dla wszystkich badanych długości łańcuchów.

Rysunek 5 przedstawia wzajemną informację pary orbitali i pojedynczą entropię orbitalu uzyskaną z DMRG (lewa strona) i AP1roG (prawa strona) dla różnych wartości U w bazie zoptymalizowanej pod AP1roG. Dla wszystkich zbadanych wielkości U , AP1roG jest w stanie odtworzyć najważniejsze korelacje pomiędzy orbitalami (porównaj czarne/niebieskie linie na Rysunku 5). Słabsze korelacje pomiędzy orbitalami ($I_{ij} \leq 10^{-2}$), są jednak przeszacowane dla małych wartości U/t w przypadku funkcji falowej ograniczonej do sektora *seniority-zero*. Dla wzrastających wielkości dodat-

niego oddziaływania kulombowskiego $U \geq 4t$, AP1roG stopniowo zaczyna przeliczać korelacje pomiędzy parami elektronowymi w porównaniu z referencją DMRG (zobacz wzrastającą liczbę czerwonych/niebieskich linii). Zaobserwowana nadkorelacja w metodzie AP1roG dla wzrastających wartości U/t jest także zauważalna w przypadku zaniku wielkości $I_{i|j}$, co można zaobserwować na Rysunku 6(a). Zatem, ograniczenie funkcji falowej do sektora *seniority-zero* objawia się przelicowaniem



Rysunek 6: Zanik wielkości wzajemnej informacji kwantowej dla połowicznie obsadzonego modelu Hubbarda o długości 14 węzłów w bazie zoptymalizowanych orbitali AP1roG (a). Wartości $I_{i|j}$ są posortowane zgodnie z referencją DMRG, tak, że każda wartość $I_{i|j}$ dotyczy tego samego zbioru orbitali i oraz j dla DMRG i AP1roG. Wartości własne (b) jedno-orbitalnej zredukowanej macierzy gęstości oraz (c) dwu-orbitalnej zredukowanej macierzy gęstości dla połowicznie obsadzonego modelu Hubbarda o długości 14 węzłów uzyskane z DMRG i AP1roG w bazie zoptymalizowanej pod AP1roG. Wartości własne $\rho_{i,j}$ dla każdej z par i, j są uporządkowane w ten sam sposób jak na Rysunku (a). Czerwone linie i symbole oznaczają dane uzyskane z AP1roG, a czarne linie i symbole uzyskane z DMRG.

średniej i słabej korelacji pomiędzy parami orbitali.

Jeśli orbitale, a co za tym idzie wyznacznik referencyjny są zoptymalizowane, AP1roG może dokładnie opisać najsilniejsze korelacje pomiędzy parami orbitali we wszystkich przebadanych układach, pomija jednak dużą część słabych korelacji pomiędzy orbitalami. W limicie silnej korelacji, AP1roG znacznie przeszacowuje średnie i słabe korelacje pomiędzy orbitalami, czego wynikiem jest przedłużone plateau dla wzajemnej informacji. Ta nadkorelacyjność może być wyjaśniona w oparciu o widmo wartości własnych ρ_i (jedno-orbitalna zredukowana macierz gęstości) oraz $\rho_{i,j}$ (dwu-orbitalna zredukowana macierz gęstości), w oparciu o które funkcje korelacyjne są wyliczane. Podczas gdy w limicie słabych korelacji, wartości własne odpowiadające stanom pojedynczo obsadzonym są (rzędy wielkości) mniejsze niż te odpowiadające stanom podwójnie zajętych lub nieobsadzonych, ich waga wzrasta zbliżając się do limitu silnej korelacji. W szczególności, w limicie silnej korelacji, stany pojedynczo obsadzone stają się niezmiernie ważne i powinny być uwzględnione w modelu funkcji falowej użytej do opisu widm ρ_i i $\rho_{i,j}$ nawet w przypadku zoptymalizowanej bazy (Rysunek 6).

Należy podkreślić, że w przypadku braku optymalizacji jedno-cząstkowych funkcji falowych i użycia wyznacznika Hartree–Focka jako referencji w metodzie AP1roG, wszystkie korelacje par orbitali przyjmują wartości mniejsze niż referencyjne wartości DMRG. Zatem, nadkorelacja jest konsekwencją optymalizacji orbitali w metodzie AP1roG, która minimalizuje energię całkowitą, ale jednocześnie pogarsza korelację pomiędzy parami orbitali (pełen obraz tego zachowania opisany jest w pracy [H3]). W końcu, dla molekuł w pobliżu struktur równowagowych, zarówno I_{ij} , jak i widma wartości własnych ρ_i oraz $\rho_{i,j}$, wskazują na to że, AP1roG stanowi dokładną funkcję falową pierwszego rzędu (bez i z optymalizacją orbitali), dla której korelacje par orbitali mogłyby zostać dokładnie zamodelowane używając metod typu *a posteriori* służących do opisu słabych oddziaływań (zobacz ponownie do pracy [H3] dla kompletności). Podsumowując, przedstawiona analiza korelacyjna potwierdza, że dokładność i wiarygodność użytego modelu kwantowo-chemicznego nie może zostać przeprowadzona tylko i wyłącznie w oparciu o kryterium energetyczne (energia całkowita, względna i korelacyjna). Pomocne do tych celów okazuje się użycie splątania kwantowego i pomiarów korelacji, które to pozwalają na głębszy wgląd i zrozumienie struktur elektronowych.

c.5 Opis dynamicznej korelacji wykraczającej poza pary elektronowe

Jak wszystkie metody geminalowe, również AP1roG nie uwzględnia dużej części słabych (dynamicznych) efektów korelacyjnych. Aby rozwiązać ten problem i uwzględnić również słabe efekty korelacji elektronowej w geminalowej referencyjnej funkcji falowej, szereg *a posteriori* poprawek został zaproponowany. Obejmują one: jedno- i wielo-referencyjnej modele teorii rachunku zaburzeń,^{53,57,73,119,120} rozszerzone przybliżenie fazy losowej (ang. Extended Random Phase Approximation),^{56,58} (liniową) wersję teorii sprzężonych klasterów,^{55,78} a także teorię funkcjonału gęstości.^{121,122} W przypadku AP1roG, dynamiczna korelacja została uwzględniona poprzez teorię rachunku zaburzeń,¹¹⁹ jedno-referencyjną metodę sprzężonych klasterów⁸⁷ oraz teorię funkcjonału gęstości.^{121,122} W ramach niniejszej rozprawy habilitacyjnej, nacisk

został położony na dwa schematy korekcji na dynamiczną energię korelacji: przy użyciu teorii rachunku zaburzeń (i) oraz liniowego wariantu metody sprzężonych klastrów (ii). W ogólności, zaproponowane poprawki na dynamiczną energię korelacji pozwalają na przybliżenie się do dokładności chemicznej w wielu z przebadanych układach molekularnych. Wyprowadzone modele oparte na AP1roG mają przewagę nad większością standardowych przybliżeń w ramach teorii sprzężonych klastrów, takich jak CCSD, LCCSD, czy BCCD, posiadając porównywalne lub korzystniejsze skalowanie, a tym samym czasie trwania obliczeń. Poniżej, przedstawione zostanie krótkie wprowadzenie do rozwiniętych modeli na dynamiczną energię korelacji. Wszystkie te metody, z uwzględnieniem testów numerycznych, zostały zaprezentowane w pracach [H1,H4].

c.5.1 Poprawki drugiego rzędu w teorii zaburzeń

Jedną z wad wielo-referencyjnej teorii rachunku zaburzeń jest dowolność użytego modelu teoretycznego. Dla przykładu, istnieje wiele możliwości w wyborze postaci hamiltonianu zerowego rzędu \hat{H}_0 , stanu dualnego (ang. dual state) $\langle \tilde{\Psi} |$, użytego do rzutowania, a także przestrzeni rzutowania.¹²³ Niepoprawne wybory w/w wariantów mogą być przyczyną technicznych problemów i niefizycznych rozwiązań. W szczególności dla funkcji falowej AP1roG, zostały zaproponowane dwa różne modele rachunku zaburzeń pozwalające na opis efektów korelacyjnych wykraczających poza pary elektronowe.¹¹⁹ Podczas, gdy przybliżenia te dostarczają wiarygodnych stałych spektroskopowych dla niektórych molekuł dwuatomowych z pierwszego rzędu, ich użyteczność maleje przesuając się w dół układu okresowego pierwiastków w kierunku ciężkich atomów, takich jak aktynowce. W celu opisu molekuł zawierających zarówno silne jak i słabe efekty korelacyjne, zaproponowany został szereg modeli rachunku zaburzeń uwzględniających różne formy hamiltonianu zerowego rzędu \hat{H}_0 , stanu dualnego $\langle \tilde{\Psi} |$ oraz przestrzeni rzutowania, w których referencyjna funkcja falowa zerowego rzędu jest ograniczona do AP1roG, dana równaniem (1), $|\Psi^{(0)}\rangle = |\text{AP1roG}\rangle$. Ponadto, podczas wyprowadzania modeli rachunku zaburzeń użyto hamiltonianu kwantowo-chemicznego w postaci iloczynu normalnego (ang. normal product form), przesuniętego o energię korelacji uzyskaną z metody AP1roG, $E_{\text{corr}}^{(0)}$ (przesunięcie to oznaczone zostało poprzez ${}^{(m)}$):

$$\begin{aligned}\hat{H}'_N &= \hat{H} - \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle - E_{\text{corr}}^{(0)} \\ &= (\hat{H}_0 - \langle \Phi_0 | \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle) + (\hat{V} - \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle - E_{\text{corr}}^{(0)}) \\ &= (\hat{H}_0)_N + \hat{V}'_N,\end{aligned}\quad (29)$$

gdzie kwantowo-chemiczny hamiltonian \hat{H} podzielono na część zerowego rzędu \hat{H}_0 oraz część zaburzeniową \hat{V} . Wygonie jest przepisać \hat{H} jako sumę członów jedno- (\hat{H}_1) i dwu-elektronowych (\hat{H}_2 , oznaczony tutaj jako \hat{W}):

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{W} = \sum_{pq} h_{pq} a_p^\dagger a_q + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | rs \rangle a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r. \quad (30)$$

W powyższym równaniu, h_{pq} i $\langle pq | rs \rangle$ są jedno- i dwu-elektronowymi całkami (zapi-

sanymi w notacji fizycznej), wyznaczonymi dla jedno-cząstkowych funkcji bazowych p, q, r, s . Należy pokreślić, że w niniejsze pracy ograniczamy postać \hat{H}_0 do bycia operatorem jedno-ciałowym, tak aby, iloczyn normalny zaburzenia $\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0$ mógł być zapisany jako operator przesunięty o energię korelacji AP1roG $\hat{V}'_N = \hat{V}_N - E_{\text{corr}}^{(0)}$ (ponownie oznaczone przez "'"), $E_{\text{corr}}^{(0)} = \langle \Phi_0 | \hat{W}_N | \text{AP1roG} \rangle$. Wprowadzenie przesunięcia w operatorze wzbudzenia \hat{V}'_N jest równoważne z pominięciem kontrakcji (diagramów) odpowiadających energii korelacji AP1roG w równaniach rachunku zaburzeń, co zostanie oznaczone poprzez ' w sumacji operatora \hat{W}'_N .

Tak jak w standardowym rachunku zaburzeń Rayleigha-Schrödingera, dokładna funkcja falowa może być zapisana jako rozwinięcie kolejnych rzędów, $|\Psi\rangle = |\text{AP1roG}\rangle + \lambda|\Psi^{(1)}\rangle + \dots$, gdzie λ jest parametrem rzędu w rachunku zaburzeń. Poprawki do funkcji falowej pierwszego rzędu w rozwinięciu wyznaczników Slatera $|\Phi_p\rangle$ mają postać:

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \sum_p t_p |\Phi_p\rangle, \quad (31)$$

a także wymuszona jest ich ortogonalność do funkcji falowej zerowego rzędu, $|\text{AP1roG}\rangle$:

$$\langle \Psi^{(1)} | \text{AP1roG} \rangle = 0. \quad (32)$$

Wprowadzenie warunku ortogonalności wymusza ograniczenia na wybór przestrzeni rzutowania dla rozwinięcia $|\Psi^{(1)}\rangle$ (oraz wyższych rzędów). W ramach konstrukcji, wszystkie wzbudzenia par elektronowych względem $|\Phi_0\rangle$ muszą być wykluczone, gdyż nie spełniają one warunku $\langle \Phi_p | \text{AP1roG} \rangle = 0$. Podobnie, wprowadzenie parametru λ w hamiltonianie $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V}$ i przyrównanie współczynników o tych samych rzędach w λ , otrzymuje się poprawki na zerowego, pierwszego i wyższych rzędów równań w rachunku zaburzeń. I tak, dla poprawki do funkcji falowej pierwszego rzędu należy rozwiązać:

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0)_N |\Psi^{(1)}\rangle + \hat{V}'_N |\text{AP1roG}\rangle &= 0 \\ \sum_p t_p (\hat{H}_0)_N |\Phi_p\rangle + \hat{V}'_N |\text{AP1roG}\rangle &= 0. \end{aligned} \quad (33)$$

Ponieważ wprowadzono przesunięcie w hamiltonianie, poprawki do energii zerowego i pierwszego rzędu znikają:

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \frac{1}{\langle \tilde{\Psi} | \text{AP1roG} \rangle} \langle \tilde{\Psi} | \hat{V}'_N | \text{AP1roG} \rangle = 0, \quad (34)$$

gdzie $\langle \tilde{\Psi} |$ oznacza stany podwójne w niezaburzonej formie $|\text{AP1roG}\rangle$. Poniżej rozpatrzone zostaną szczególne wybory dla $\langle \tilde{\Psi} |$. Pierwszą, niezerową poprawką do energii jest poprawka drugiego rzędu i może być ona wyznaczona z funkcji falowej pierwszego rzędu i przesuniętego hamiltonianu zaburzeniowego w formie iloczynu normalnego:

$$E^{(2)} = \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{V}'_N | \Psi^{(1)} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \text{AP1roG} \rangle}. \quad (35)$$

Zanim skupimy się na wyborze $(\hat{H}_0)_N$, \hat{V}'_N oraz $\langle \tilde{\Psi} |$, należy zdefiniować przestrzeń rzutowania użytą do rozwinięcia $|\Psi^{(1)}\rangle$ w równaniu (31). W oparciu o wcześniejsze modele rachunku zaburzeń, przestrzeń rzutowania zawierać będzie wszystkie możliwe wzbudzenia względem wyznacznika referencyjnego. Wyznacznik referencyjny nie jest jednak arbitralny, ale ograniczony do wyznacznika AP1roG, $|\Phi_0\rangle$ w równaniu (1). Powinniśmy zaznaczyć, że $|\Phi_0\rangle$ nie jest równoważne z wyznacznikiem Hartree–Focka w standardowej teorii sprzężonych klastrow, ale zoptymalizowany pod funkcję falową AP1roG. Wybierając $|\Phi_0\rangle$ jako wyznacznik referencyjny, poprawka pierwszego rzędu może zostać zapisana jako:

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \hat{T}|\Phi_0\rangle, \quad (36)$$

gdzie \hat{T} jest danym operatorem wzbudzeń, wzbudzając elektrony z obsadzonej do nieobsadzonej przestrzeni względem $|\Phi_0\rangle$. Ponadto, ograniczymy postać operatora \hat{T} do wzbudzeń podwójnych z wykluczeniem par elektronowych $\hat{T} = \hat{T}'_2$, pojedynczych i podwójnych, $\hat{T} = \hat{T}'_1 + \hat{T}'_2$. Jeśli tylko wzbudzenia podwójne są uwzględnione, operator wzbudzeń przyjmuje postać:

$$\hat{T}'_2 = \frac{1}{2} \sum_{ij}^{\text{occ}} \sum_{ab}^{\text{virt}} t_{ij}^{ab} \hat{E}_{ai} \hat{E}_{bj}, \quad (37)$$

gdzie $\hat{E}_{ai} = a_a^\dagger a_i + a_a^\dagger a_{\bar{i}}$ jest operatorem wzbudzeń pojedynczych, a amplitudy permutacji t_{ij}^{ab} są symetryczne ze względu na wymianę par elektronowych, tzn., $t_{ij}^{ab} = t_{ji}^{ba}$. Podobnie do wcześniej wprowadzonej notacji dla hamiltonianu w formie przesuniętego iloczynu normalnego, symbol “/” oznacza, że pary wzbudzeń są wykluczone z operatora wzbudzeń, tzn., $t_{ii}^{aa} = 0$. Wykluczenie par wzbudzeń spełnia kryterium ortogonalności dane równaniem (32). W przypadku gdy operator wzbudzeń zawiera zarówno wzbudzenia pojedyncze, jak i podwójne, wzbudzenia pojedyncze mają następujący wkład:

$$\hat{T}'_1 = \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{virt}} t_i^a \hat{E}_{ai} \quad (38)$$

do operatora wzbudzeń podwójnych. Wybierając (31) jako poprawkę pierwszego rzędu do funkcji falowej z operatorem wzbudzeń zdefiniowanych przez równania (37) oraz (38), odpowiadające im amplitudy zaburzeniowe są otrzymywane poprzez rozwiązanie:

$$\sum_p t_p \langle \bar{\Phi}_q | (\hat{H}_0)_N | \Phi_p \rangle + \langle \bar{\Phi}_q | \hat{V}'_N | \text{AP1roG} \rangle = 0. \quad (39)$$

Należy zauważyć, że powyższe równania zależą od sposobu podziału hamiltonianu \hat{H} , na części zerowego rzędu i zaburzenie, a także od przestrzeni rzutowania, ale nie zależą od wyboru stanu dualnego $\langle \tilde{\Psi} |$. Poniżej, rozważane będą różne formy podziału hamiltonianu \hat{H} , a także formy $\langle \tilde{\Psi} |$.

We wszystkich dotychczasowych modelach rachunku zaburzeń, hamiltonian \hat{H}_0 był

skonstruowany jako operator Focka:

$$\hat{F} = \sum_{pq} \left(h_{pq} + \sum_i^{\text{occ}} (\langle pi||qi \rangle + \langle pi|qi \rangle) \right) a_p^\dagger a_q = \sum_{pq} f_{pq} a_p^\dagger a_q, \quad (40)$$

gdzie $\langle pi||qi \rangle$ to całki dwu-elektronowe w notacji fizycznej zawierające człony kulombowski $\langle pi|qi \rangle$ i wymienny $\langle pi|i q \rangle$ i zawierają wyłącznie diagonalne lub diagonalne i niediagonalne nieaktywne formy operatora Focka.

Wybór diagonalnej postaci hamiltonianu $(\hat{H}_0)_N$. Jeśli ograniczymy postać operatora $(\hat{H}_0)_N$ do diagonalnego nieaktywnego operatora Focka, hamiltonian zerowego rzędu przyjmuje formę:

$$(\hat{H}_0)_N = \hat{F}_N^{\text{d}} = \sum_p f_{pp} \{a_p^\dagger a_p\}, \quad (41)$$

podczas, gdy zaburzenie przybiera postać (zobacz równanie (29)):

$$\hat{V}'_N = \hat{F}'_N + \hat{W}'_N = \sum_{p \neq q} f_{pq} \{a_p^\dagger a_q\} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq|rs \rangle \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\}. \quad (42)$$

Równania (41) oraz (42) są następnie wstawione do równania (39), które pozwala na wyznaczenie amplitud zaburzeniowych. Należy podkreślić, że w przypadku diagonalnej postaci hamiltonianu zerowego rzędu, amplitudy zaburzeniowe są uzyskane z układu niesprzężonych ze sobą równań.

Rozważmy teraz możliwe wybory stanu dualnego. Jako pierwszy przypadek rozważmy formę $\langle \tilde{\Psi} |$ ograniczoną do referencyjnego wyznacznika AP1roG, $\langle \Phi_0 |$. W tym przypadku możliwa jest bezpośrednia ewaluacja całki nakładania $\langle \Phi_0 | \text{AP1roG} \rangle$, która z uwagi na pośrednią normalizację funkcji falowej AP1roG wynosi 1. Wyrażenie na poprawkę drugiego rzędu $E^{(2)}$ dane równaniem (35) upraszcza się zatem do:

$$E^{(2)} = \langle \Phi_0 | \hat{V}'_N | \Psi^{(1)} \rangle. \quad (43)$$

W szczególności, poprawka na energię dla $\hat{T} = \hat{T}'_2$ dana jest jako:

$$E_{\text{d}}^{(2)} = \sum_{iajb} t_{ij}^{ab} (\langle ij||ab \rangle + \langle ij|ab \rangle), \quad (44)$$

gdzie suma obejmuje wszystkie przestrzenne orbitale, podczas gdy dla wzbudzeń pojedynczych i podwójnych (używając ponownie orbitali przestrzennych) mamy:

$$E_{\text{sd}}^{(2)} = 2 \sum_{ia} f_{ia} t_i^a + \sum_{iajb} t_{ij}^{ab} (\langle ij||ab \rangle + \langle ij|ab \rangle). \quad (45)$$

Należy podkreślić, że ten model rachunku zaburzeń/ jest równoważny z wcześniej wprowadzonym modelem PTa, opisanym w pracy 119. Zauważmy jednak, że pary wzbudzeń w modelu PTa nie zostały wykluczone oraz cały hamiltonian \hat{H} został

Krzysztof Boguski

użyty jako zaburzenie, $E^{(2)} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Psi^{(1)} \rangle$. Ponieważ równania na amplitudy w modelu PTa znikają dla par wzbudzeń (ponieważ są one równe równaniu na amplitudy w modelu AP1roG), poprawka na energię w modelu PTa jest mimo wszystko wyznaczona z równania (43). Dla spójności oznaczeń, ten model rachunku zaburzeń będzie jednak oznaczany jako pojedynczo wyznacznikowy (SD) stan dualny oraz diagonalny (d) hamiltonian zerowego rzędu jako PT2SDd. Wybór operatora wzbudzeń będzie oznaczany w nawiasach, to jest PT2SDd(d) w przypadku wzbudzeń podwójnych oraz PT2SDd(sd) w przypadku wzbudzeń zarówno pojedynczych jak i podwójnych.

Druga z możliwych postaci stanu dualnego to $\langle \text{AP1roG} |$. W tym przypadku, należy ewaluować człony $\langle \text{AP1roG} | \text{AP1roG} \rangle$ w wyrażeniu na energię, co staje się obliczeniowo niemożliwe dla dużych układów. W celu uzyskania obliczeniowo wydajnego modelu, będziemy podążać za rozwiązaniami z pracy 119, tak aby przynajmniej częściowo wyeliminować całkę nakładania $\langle \text{AP1roG} | \text{AP1roG} \rangle$ w równaniach rachunku zaburzeń i wyrażeniu na energię. W tym celu przeddefiniujemy postać hamiltonianu zerowego rzędu, danego równaniem (41), poprzez wprowadzenie odwrotności całki nakładania $\langle \text{AP1roG} | \text{AP1roG} \rangle$ jako współczynnika skalowania:

$$(\hat{H}_0)_N = \bar{F}_N^d = \sum_p \frac{\bar{f}_{pp}}{\langle \text{AP1roG} | \text{AP1roG} \rangle} \{a_p^\dagger a_p\} = \sum_p \bar{f}_{pp} \{a_p^\dagger a_p\}. \quad (46)$$

Zmieniając postać hamiltonianu zerowego rzędu (41), należy także przeddefiniować odpowiadającą część zaburzeniową daną równaniem (42):

$$\hat{V}'_N = \hat{F}_N - \bar{F}_N^d + \hat{W}'_N = \sum_{p,q} (f_{pq} - \bar{f}_{pp} \delta_{pq}) \{a_p^\dagger a_q\} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} ' \langle pq | rs \rangle \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\}. \quad (47)$$

W celu całkowitej eliminacji obliczania całki nakładania $\langle \text{AP1roG} | \text{AP1roG} \rangle$ w równaniach na amplitudy zaburzeniowe, dane równaniem (39), odwrotność całki nakładania funkcji falowej AP1roG, wciągnięta zostaje do równań na amplitudy zaburzeniowe. Zatem funkcja falowa pierwszego rzędu zawiera skalowane amplitudy:

$$|\bar{\Psi}^{(1)}\rangle = \sum_p \frac{t_p}{\langle \text{AP1roG} | \text{AP1roG} \rangle} |\Phi_p\rangle = \sum_p \bar{t}_p |\Phi_p\rangle. \quad (48)$$

Wstawiając równanie (46) do równania (39) oraz wprowadzając skalowane amplitudy zaburzeniowe z równania (48), możemy wyeliminować nakładanie funkcji falowej z równań roboczych. Ponadto, skalowanie amplitud zaburzeniowych poprzez odwrotność nakładania $\langle \text{AP1roG} | \text{AP1roG} \rangle$ przywraca hamiltonian zerowego rzędu, dany równaniem (41) i otrzymujemy $(\hat{H}_0)_N = \bar{F}_N^d$. Należy zauważyć, że nakładanie funkcji falowej jest nadal obecne w części zaburzeniowej \hat{V}'_N . Ze względu na strukturę funkcji falowej zerowego rzędu i wyboru przestrzeni rzutowania, diagonalna część zmodyfikowanego operatora Focka w równaniu (47) nie wnosi udziału do zaburzeniowych równań na amplitudy, a zaburzenie zostaje zredukowane do $\hat{V}'_N = \hat{F}_N^o + \hat{W}'_N$. Ponieważ stan dualny wybrany został jako $\langle \text{AP1roG} |$, poprawka do energii drugiego rzędu przyjmuje postać: $E^{(2)} = \langle \text{AP1roG} | \hat{V}'_N | \bar{\Psi}^{(1)} \rangle$ (zobacz równanie (35)), gdzie poprawka do funkcji falowej pierwszego rzędu jest policzona ze skalowanych amplitud

(równanie (48)):

$$E^{(2)} = \sum_p \bar{t}_p \langle \text{AP1roG} | \hat{V}'_N | \Phi_p \rangle. \quad (49)$$

Sumowanie w powyższym równaniu obejmuje wszystkie wyznaczniki ujęte w rzutowaniu (podwójnie wzbudzone, czy pojedynczo i podwójnie wzbudzone). Należy zaznaczyć, iż mimo że, możliwe jest ściśle rozwiązanie równań na poprawkę energii i równania zaburzeniowe, poprawki do energii zerowego i pierwszego rzędu w równaniu (34) nie znikają. Jednakże, można pominąć wagi w amplitudach AP1roG wykraczające poza pojedyncze pary wzbudzeń i założyć, że $E^{(0)} + E^{(1)} \approx 0$.¹¹⁹ Ten model rachunku zaburzeń oznaczony został jako PT2MDd i używa wielo-wyznacznikową funkcję falową jako dual i diagonalną postać (d) hamiltonianu zerowego rzędu. Ponadto, model PT2MDd(d) oznacza, że operator wzbudzeń zawiera tylko wzbudzenia podwójne (z wyłączeniem par), a model PT2MDd(sd) zawiera zawiera zarówno wzbudzenia pojedyncze, jak i podwójne w \hat{T} .

Pozadiagonalny hamiltonian zerowego rzędu. W przypadku, gdy użyty zostanie pozadiagonalny operator Focka jako hamiltonian zerowego rzędu w równaniu (41) otrzymujemy:

$$(\hat{H}_0)_N = \hat{F}_N^d + \hat{F}_N^o = \sum_{p,q} f_{pq} \{a_p^\dagger a_q\}. \quad (50)$$

Wówczas część zaburzeniowa $\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0$ w formie (przesuniętego) iloczynu normalnego zawiera tylko i wyłącznie część dwu-elektronową:

$$\hat{V}'_N = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq|rs \rangle \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\}. \quad (51)$$

W celu uzyskania równań roboczych dla amplitud zaburzeniowych, podstawiamy równania (50) i (51) do równania (39). Należy zauważyć, że w przeciwieństwie do metod rachunku zaburzeń z diagonalnym hamiltonianem zerowego rzędu, w tym przypadku amplitudy zaburzeniowe są uzyskane z układu sprzężonych równań, rozwiązywanych iteracyjnie.

Jeśli ograniczy się postać stanu dualnego do pojedynczego wyznacznika funkcji falowej AP1roG, możemy wykorzystać warunek pośredniej normalizacji podczas obliczania całki nakładania $\langle \Phi_0 | \text{AP1roG} \rangle$.

W analogiczny sposób do metod typu PT2SDd, poprawka do energii drugiego rzędu wyznaczona jest z równania (43). Zauważmy jednak, że tylko podwójnie wzbudzone wyznaczniki mają wkład do poprawki na energię. Ponieważ hamiltonian zaburzeniowy jest operatorem dwu-elektronowym, poprawka do energii drugiego rzędu od wzbudzeń pojedynczych znika. Wzbudzenia pojedyncze mają jednak pośredni wkład poprzez sprzężenie z przestrzenią wzbudzeń podwójnych w równaniach na amplitudy zaburzeniowe. Bez względu na to, czy rzutowanie zawiera wzbudzenia pojedyncze, czy nie, energia drugiego rzędu $E^{(2)}$ jest liczona z równania (44). Powyższy model rachunku zaburzeń z użyciem pozadiagonalnego hamiltonianu zerowego rzędu (o) i pojedynczym wyznacznikiem jako dual, oznaczony został jako PT2SDo, podczas gdy rzutowanie wzbudzeń oznaczane jest w nawiasach (d dla podwójnych, sd dla poje-

Kataryna Bogut

dynczych i podwójnych odpowiednio).

Podobnie do metod rachunku zaburzeń z diagonalnym Hamiltonianem zerowego rzędu \hat{H}_0 , wybierając $\langle \text{AP1roG} |$ jako stan dualny, wymusza konieczność obliczania całki nakładania $\langle \text{AP1roG} | \text{AP1roG} \rangle$, która staje się bardzo droga dla większych układów. W celu (częściowego) wyeliminowania nakładania funkcji falowej w równaniach roboczych, posłużymy się wcześniej użytą procedurą i wprowadzimy skalowany hamiltonian zerowego rzędu, w którym zmodyfikowany został diagonalny F_N^d i pozadiagonalny F_N^o operator Focka:

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0)_N &= \bar{F}_N^d + \bar{F}_N^o \\ &= \sum_{p,q} \frac{f_{pq}}{\langle \text{AP1roG} | \text{AP1roG} \rangle} \{a_p^\dagger a_q\} = \sum_{p,q} \bar{f}_{pq} \{a_p^\dagger a_q\}. \end{aligned} \quad (52)$$

Ponieważ użyliśmy zmodyfikowanego operatora Focka jako hamiltonianu zerowego rzędu, musimy również dokonać odpowiednich zmian w części zaburzeniowej:

$$\begin{aligned} \hat{V}'_N &= \hat{F}_N - \bar{F}_N^d - \bar{F}_N^o + \hat{W}'_N \\ &= \sum_{p,q} (f_{pq} - \bar{f}_{pq}) \{a_p^\dagger a_q\} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq | rs \rangle \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\}. \end{aligned} \quad (53)$$

Analogicznie do metod typu PT2MDd, współczynnik skalujący w hamiltonianie $(\hat{H}_0)_N$, wciągnięty jest do równania na amplitudy zaburzeniowe (zobacz równanie (48)), tak, że hamiltonian zerowego rzędu w równaniach na amplitudy zaburzeniowe (39) zawiera tylko nieskalowany operator Focka, $(\hat{H}_0)_N = \hat{F}_N^d + \hat{F}_N^o$, podczas gdy amplitudy t_p są zastąpione skalowanymi amplitudami \bar{t}_p . Mimo że wyeliminowane zostało nakładanie funkcji falowej w poprawce na energię drugiego rzędu i w równaniach na amplitudy zaburzeniowe $(\hat{H}_0)_N$, $\langle \text{AP1roG} | \text{AP1roG} \rangle$ nadal pozostaje w części zaburzeniowej (równanie (53)). W przeciwieństwie do wcześniej dyskutowanych metod typu PT2MDd, zaburzenie \hat{V}'_N zawiera również zmodyfikowane pozadiagonalne elementy jedno-elektronowe operatora Focka, które nie znikają w równaniach rachunku zaburzeń. Zatem należy ewaluować nakładanie się funkcji falowej $\langle \text{AP1roG} | \text{AP1roG} \rangle$ zanim wyznaczone zostaną amplitudy zaburzeniowe. Aby uzyskać obliczeniowo tani model, całkę nakładania $\langle \text{AP1roG} | \text{AP1roG} \rangle \approx 1 + \sum_{ia} |c_i^a|^2$ przybliżyć się tylko do członów kwadratowych w amplitudach AP1roG. Zwykle jest to dobre przybliżenie w okolicach geometrii równowagowej, gdyż amplitudy funkcji falowej AP1roG są zazwyczaj mniejsze od jedności ($|c_i^a| \ll 1$). Jednak w okolicy dysocjacji, to przybliżenie może okazać się nieodpowiednie, gdyż niektóre z amplitud AP1roG są bliskie absolutnej wartości 1. W takich przypadkach, terminy wyższego rzędu są używane do przybliżenia nakładania się funkcji falowych $\langle \text{AP1roG} | \text{AP1roG} \rangle$. Aby utrzymać niski koszt obliczeń w metodzie PT2, zakłada się, że $\langle \text{AP1roG} | \text{AP1roG} \rangle \rightarrow \infty$ i używa przybliżenia do hamiltonianu zaburzonego, w którym lekceważy się wkłady od \bar{F}_N . Rezultatem tych przybliżeń jest model PTb.¹¹⁹

Jednakże, skalowane pozadiagonalne elementy macierzy Focka można przybliżyć poprzez $\bar{f}_{pq} \approx \frac{f_{pq}}{1 + \sum_{ia} |c_i^a|^2}$, pomijając wszystkie terminy wyższego rzędu. W modelu PT2MDd, poprawka na energię drugiego rzędu $E^{(2)}$ może zostać wyznaczona z rów-

nania (49) z \hat{V}'_N zdefiniowanym przez równanie (53). Należy zauważyć, że w przeciwieństwie do PT2SDo, wzbudzenia pojedyncze mają wkład do poprawki na energię zarówno poprzez jedno- jak i dwu-elektronowe operatory w hamiltonianie zaburzo-
nym. Modele PT z pozadiagonalnym hamiltonianem (o) \hat{H}_0 i wielo-wyznacznikową funkcją falową (MD) ($\langle \text{AP1roG} |$) jako dual, będą oznaczane jako PT2MDo, podczas gdy przestrzeń rzutowania będzie ponownie oznaczana w nawiasach (d dla podwój-
nych i sd dla pojedynczych o podwójnych). Należy zauważyć, że pary wzbudzeń są wyłączone z przestrzeni rzutowania za względu na ograniczenia ortogonalności. Należy podkreślić, że model PT2MDo jest podobny, ale nie równoważny z ostatnio
zaprezentowanym modelem PTb.¹¹⁹

W metodzie PTb nakładanie się funkcji falowej w Hamiltonianie zaburzeniowym jest pominięte, tzn., zakłada się, że $\frac{1}{\langle \text{AP1roG} | \text{AP1roG} \rangle} \rightarrow 0$ tak, że $\hat{f}_{pq} \rightarrow 0$. Poprzez pomi-
nięcie skalowanych elementów operatora Focka, hamiltonian zaburzeniowy redukuje się całkowicie do kwantowo-chemicznego hamiltonianu $\hat{V}'_N = \hat{H}'_N$. Poprawka do ener-
gii drugiego rzędu dana jest wzorem:

$$E^{(2)} = \sum_p \bar{t}_p \langle \text{AP1roG} | \hat{H}'_N | \Phi_p \rangle. \quad (54)$$

Tak jak już wskazano wcześniej, to przybliżenie jest poprawne w okolicy dysocjacji, gdzie amplitudy funkcji falowej AP1roG są bliskie jedności. W pobliżu stanu geometrii równowagowej mamy jednak zwykle $\langle \text{AP1roG} | \text{AP1roG} \rangle \approx 1$ i zatem pominięcie \bar{F}_N jest naprawdę dużym uproszczeniem. Ponadto, w teorii PTb, wzbudzenia par elektronowych nie są wykluczone z przestrzeni rzutowania i poprawka pierwszego rzędu do funkcji falowej zawiera wszystkie wzbudzenia podwójne. Wyżej wymienione pary wzbudzeń nie mają żadnego wkładu do poprawek na energię w równaniu (54). Ich udział znika, gdyż termy w równaniu (54) są równe równaniom na amplitudy w AP1roG. Jednakże, pary wzbudzeń mają pośredni wkład do poprawki na energię poprzez sprzężenie z pozostałymi amplitudami PT w równaniach PT, a także parami wzbudzeń w modelu AP1roG. Ponadto, oryginalny model PTb został rozszerzony o wkłady od wzbudzeń pojedynczych w przestrzeni rzutowania. Zbadany został również wpływ par wzbudzeń w przestrzeni rzutowania na poprawkę do energii PTb. W tym celu wykluczone zostały pary wzbudzeń w przestrzeni rzutowania podczas optymalizacji amplitud PTb. Aby podkreślić hierarchię poprawek na energię w metodzie PTb, modele te są oznaczane jako PT2b, a przestrzeń rzutowania podana w nawiasach (dl dla wzbudzeń podwójnych, sd dla wzbudzeń pojedynczych i podwójnych, d\p dla wzbudzeń podwójnych z wykluczeniem par, a sd\p dla wzbudzeń pojedynczych i podwójnych z wykluczeniem par).

Koszt obliczeniowy wszystkich zaprezentowanych metod typu PT jest zdominowany przez pierwszy człon w równaniu (39). Należy zauważyć, że wprowadzone zostały wielkości pośrednie dla drugiego członu w równaniu (39), tak, że sumowanie przeprowadza się tylko raz na początku obliczeń. Jeśli ograniczy się formę $(\hat{H}_0)_N$ do postaci diagonalnego jedno-ciałowego operatora, koszt obliczeniowy takiego modelu PT wynosi $\mathcal{O}(o^2v^2)$, gdzie o to liczba obsadzonych, a v nieobsadzonych orbitali. Wybór pozadiagonalnego jedno-ciałowego hamiltonianu zerowego rzędu $(\hat{H}_0)_N$ zwiększa koszt obliczeniowy do $\mathcal{O}(o^2v^3)$ (Tabela 3). Ponieważ w tym przypadku należy rozwiązać

Tablica 3: Podsumowanie modeli rachunku zaburzeń z hamiltonianem zerowego rzędu \hat{H}_0 , zaburzeniem \hat{V} , dualiem $\langle \hat{\Psi} |$ oraz operatorem wzbudzeń \hat{T} . Wszystkie operatory są zdefiniowane w tekście. Koszt obliczeń (skalowanie) podane jest w ostatniej kolumnie.

Model	\hat{H}_0	\hat{V}	$\langle \hat{\Psi} $	\hat{T}	skalowanie
PT2SDd	\hat{F}_N^d	$F_N^o + \hat{W}'_N$	$\langle \Phi_0 $	$\hat{T}'_2, \hat{T}_1 + \hat{T}'_2$	$\mathcal{O}(o^2 v^2)$
PT2MDd	\hat{F}_N^d	$F_N^o + \hat{W}'_N$	$\langle \text{AP1roG} $	$\hat{T}'_2, \hat{T}_1 + \hat{T}'_2$	$\mathcal{O}(o^2 v^2)$
PT2SDo	$\hat{F}_N^d + \hat{F}_N^o$	\hat{W}'_N	$\langle \Phi_0 $	$\hat{T}'_2, \hat{T}_1 + \hat{T}'_2$	$\mathcal{O}(o^2 v^3)$
PT2MDo	$\hat{F}_N^d + \hat{F}_N^o$	$\hat{F}_N - \hat{F}_N + \hat{W}'_N$	$\langle \text{AP1roG} $	$\hat{T}'_2, \hat{T}_1 + \hat{T}'_2$	$\mathcal{O}(o^2 v^3)$
PT2b	$\hat{F}_N^d + \hat{F}_N^o$	\hat{H}'_N	$\langle \text{AP1roG} $	$\hat{T}_2, \hat{T}'_2, \hat{T}_1 + \hat{T}_2, \hat{T}_1 + \hat{T}'_2$	$\mathcal{O}(o^2 v^3)$

w sposób iteracyjny układ sprzężonych równań liniowych, należy jeszcze uwzględnić dodatkowy współczynnik. Jest on jednak zazwyczaj znacznie mniejszy niż v . Zatem modele PT2SDd oraz PT2MDd posiadają skalowanie podobne do AP1roG (czy standardowych metod do badania struktur elektronowych jak MP2), podczas gdy dla metod PT2SDo, PT2MDo oraz PT2b koszt obliczeniowy wzrasta dodatkowo o v . W Tabeli 3 zestawione zostały wszystkie zaproponowane modele rachunku zaburzeń w celu ich przejrzystego porównania.

c.5.2 Liniowa teoria sprzężonych klasterów dla funkcji referencyjnej AP1roG

Wiarygodną metodą na *a posteriori* poprawę dynamicznych efektów korelacyjnych jest użycie liniowego wariantu wielo-referencyjnej metody sprzężonych klasterów (ang. Linearized Coupled Cluster (LCC)). Ostatnio, Zoboki *et al.* zaprezentowali poprawkę typu LCC na funkcji referencyjnej APSG, a także udokumentowali dobrą jakość wyników z użyciem metody APSG-MRLCC.⁵⁵ Praca ta stanowiła motywację do wyprowadzenia poprawki LCC na funkcji referencyjnej AP1roG. Dla poprawki typu LCC, efekty dynamicznej energii korelacji są uwzględnione w funkcji falowej *a posteriori* przy użyciu wykładniczej postaci metody sprzężonych klasterów:

$$|\Psi\rangle = \exp(\hat{T})|\text{AP1roG}\rangle, \quad (55)$$

gdzie $\hat{T} = \sum_{\nu} t_{\nu} \hat{\tau}_{\nu}$ oznacza ogólny operator klasterowy. Odpowiadające temu niezależne od czasu równanie Schrödinger'a ma postać:

$$\hat{H} \exp(\hat{T})|\text{AP1roG}\rangle = E \exp(\hat{T})|\text{AP1roG}\rangle. \quad (56)$$

Mnożąc lewą stronę równania przez $\exp(-\hat{T})$ i obcinając rozwinięcie Baker'a-Campbell'a-Hausdorff'a po drugim członie:

$$\exp(-\hat{T})\hat{H}\exp(\hat{T}) \approx \hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}], \quad (57)$$

otrzymuje się równanie Schrödinger'a dla liniowej metody sprzężonych klasterów:

$$(\hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}]|\text{AP1roG}\rangle = E|\text{AP1roG}\rangle. \quad (58)$$

W celu wyznaczenia amplitud klasterowych t_ν , mnożymy lewą stronę równania przez $\langle \nu |$:

$$\langle \nu | (\hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}]) | \text{AP1roG} \rangle = 0, \quad (59)$$

zakładając, że operator wzbudzeń \hat{t}_ν daje stany ortogonalne do $|\text{AP1roG}\rangle$, $\langle \nu | \text{AP1roG} \rangle = 0$. Przestrzeń rzutowania $\{\nu\}$ zależna jest od wyboru operatora klasterowego \hat{T} (*vide infra*).

Energia może być wyliczona poprzez rzutowanie na wyznacznik referencyjny AP1roG $|\text{AP1roG}\rangle$, tzn., poprzez przemnożenie równania (58) przez $\langle \Phi_0 |$ i użycie warunku pośredniej normalizacji:

$$\langle \Phi_0 | (\hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}]) | \text{AP1roG} \rangle = E. \quad (60)$$

Jedynym ograniczeniem dokonany do tej pory na operatorze klasterowym jest to, że tworzy on stany ortogonalne do funkcji referencyjnej AP1roG. Jednym z odpowiednich wyborów operatora klasterowego jest uwzględnienie w nim wzbudzeń pomiędzy zajętymi a niezajętymi orbitalami względem $|\text{AP1roG}\rangle$. Jeśli uwzględni się tylko wzbudzenia podwójne, operator klasterowy zdefiniowany równaniem (37) spełnia warunek ortogonalności, $\langle \nu | \text{AP1roG} \rangle = 0$. W celu otrzymania dobrze skalującego się modelu, dokonuje się dalszych ograniczeń na operatorze klasterowym z równania (37) i uwzględnia tylko wzbudzenia względem wyznacznika referencyjnego, zatem wyklucza się wszelkie zbędne wzbudzenia i amplitudy. Przestrzeń rzutowania zawiera wtedy wszystkie podwójnie wzbudzone wyznaczniki względem $|\Phi_0\rangle$. Amplitudy wzbudzeń podwójnych $\{t_{ij}^{ab}\}$ uzyskuje się rozwiązując układ równań liniowych:

$$B_\mu + \sum_\nu A_{\mu,\nu} t_\nu = 0, \quad (61)$$

gdzie suma dotyczy wszystkich wzbudzeń podwójnych (wykluczając pary elektronowe), $B_\mu = B_{iajb} = \langle \bar{ab} | \hat{H} | \text{AP1roG} \rangle$, a $A_{\mu,\nu} = A_{iajb,kcd} = \frac{1}{2} \langle \bar{ab} | [\hat{H}, \hat{E}_{ck} \hat{E}_{dl}] | \text{AP1roG} \rangle$. Należy zauważyć, że kreska nad przestrzenią rzutowania oznacza, że końcowe równania robocze są sumowane po spinie.

Poprawka na energię, $E_{\text{corr}}^{(D)}$, względem funkcji referencyjnej AP1roG może być wyliczona z równania (44), gdzie amplitudy wzbudzeń podwójnych są zastąpione przez $\{t_{ij}^{ab}\}$.

Podobnie, jak w przypadku wcześniej zaprezentowanych modeli rachunku zaburzeń, udział wzbudzeń pojedynczych danych równaniem (38) może zostać uwzględniony w operatorze klasterowym. Zatem przestrzeń rzutowania na wzbudzenia pojedyncze będzie zawierać wszystkie pojedynczo wzbudzone wyznaczniki względem $|\Phi_0\rangle$. Amplitudy wzbudzeń pojedynczych i podwójnych uzyskuje się rozwiązując układ sprzężonych równań równoważnych do równania (61), gdzie μ i ν obejmują wszystkie wzbudzenia pojedyncze i podwójne. Poprawka na energię względem referencyjnej wartości AP1roG może być uzyskana przy użyciu równania (45). Należy podkreślić, że w przeciwieństwie do kanonicznych orbitali Hartree–Focka, macierz Focka nie jest diagonalna gdy używa się zoptymalizowanych orbitali AP1roG. W metodzie AP1roG-LCC wzbudzenia pojedyncze mają wkład zarówno bezpośredni do poprawki na energię, jak i pośredni poprzez sprzężenie do równania na amplitudy podwójne.

Poprawka LCC z użyciem $\hat{T} = \hat{T}'_2$ będzie oznaczana jako AP1roG-LCCD, a AP1roG-LCCSD będzie oznaczało, że operator klasterowy zawiera wzbudzenia pojedyncze i podwójne, $\hat{T} = \hat{T}'_1 + \hat{T}'_2$. Ponadto, należy podkreślić, że poprawki LCCD i LCCSD wymienione powyżej są podobne, ale nie równoważne z metodami frozen-pCCD (fpCCD) oraz fpCCSD.⁸⁷ W metodzie fpCC, w pierwszej kolejności rozwiązuje się równania na amplitudy par elektronowych, co naszym przypadkiem jest równoważne rozwiązaniu równań na amplitudy w AP1roG. Dopiero potem rozwiązuje się zwykle równania na CCD/CCSD utrzymując wcześniej uzyskane amplitudy z par elektronowych na niezmiennym poziomie. W przypadku AP1roG-LCC, najpierw rozwiązuje się amplitudy AP1roG, co jest równoważne z pierwszym krokiem w metodzie fpCC, a następnie szuka się rozwiązań na pozostałe amplitudy klasterowe. W przeciwieństwie do metody fpCC, w metodzie AP1roG-LCC operator klasterowy jest liniowy (równanie (58)) i zatem człony wyższego rzędu są wyeliminowane, podczas gdy funkcją referencyjną jest AP1roG, $|\text{AP1roG}\rangle$ (zamiast pojedynczego wyznacznika Slatera dla fpCC). Wybór $|\text{AP1roG}\rangle$ jako funkcji referencyjnej wiąże się z dodatkowymi członami na równania amplitud, wykraczającymi poza standardowe podejście w pojedynczo-referencyjnej metodzie LCC, pochodzące od sprzężenia wyznaczników Slatera ze wzbudzonymi parami względem $|\Phi_0\rangle$. To sprzężenie wyznaczników Slatera z parami wzbudzeń prowadzi do dodatkowych członów w amplitudach LCC, które są również uwzględnione w równaniach amplitud w metodzie fpCC. W szczególności, powiązanie pomiędzy zaproponowanymi poprawkami LCCD, a metodą fpCC może zostać zrozumiane poprzez przepisanie odpowiedniego równania Schrödingera dla liniowej metody sprzężonych klasterów (58) używając jawnej postaci wykładniczej AP1roG:

$$\exp(-\hat{T}_p)(\hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}_{np}]) \exp(\hat{T}_p)|\Phi_0\rangle = E|\Phi_0\rangle, \quad (62)$$

gdzie \hat{T}_p jest operatorem klasterowym AP1roG (*seniority-zero*) zawierającym tylko pary wzbudzeń elektronowych, a \hat{T}_{np} jest operatorem klasterowym typu *seniority-niezerowego* danego równaniem (37). Należy podkreślić, że użyto symboli p (pary) i np (bez-par) w celu pokreślenia połączenia z metodami typu fpCC. Amplitudy klasterowe typu *seniority-niezerowe* uzyskuje się z rzutowania na $\langle\nu|$:

$$\langle\nu|\hat{H} + [\hat{H}, \hat{T}_{np}] + [[\hat{H}, \hat{T}_{np}], \hat{T}_p]|\Phi_0\rangle = 0, \quad (63)$$

co dalej ilustruje sprzężenie wyznaczników Slatera ze wzbudzonymi parami, generowanymi przez \hat{T}_p (w porównaniu z jedno-referencyjną liniową metodą sprzężonych klasterów). Powyższe równanie może być porównane do równania na amplitudy w metodach (fp-)CC, o których więcej informacji można znaleźć w pracach 83,124. Ponieważ najbardziej kosztowne wkłady do równania na amplitudy są porównywalne w metodach AP1roG-LCCD/LCCSD oraz fp-CCD/CCSD, koszt obliczeniowy poprawki LCC jest na poziomie $\mathcal{O}(o^2v^4)$, gdzie o i v oznaczają odpowiednio liczbę obsadzonych i nieobsadzonych orbitali.

c.5.3 Dokładność poprawek na dynamiczną energię korelacji

Ocena dokładności wyżej wymienionych poprawek na dynamiczną energię korelacji została dokonana w oparciu o stałe spektroskopowe molekuł dwuatomowych z wielo-

krotnym wiązaniem (F_2 , C_2 , N_2 , BN , CN^+ oraz BN) [H1,H4] oraz termochemiczne dane dla 15 reakcji zawierających pierwiastki grupy głównej i ekstrapolowane do limitu zupełnego bazy [H1]. Połączenie metody AP1roG z przedstawionymi poprawkami pozwoliło na osiągnięcie dokładności chemicznej dla większości z przebadanych układów. Dla wszystkich zbadanych układów dwuatomowych (Tabela 4 dla C_2 oraz

Tablica 4: Stałe spektroskopowe dla dysocjacji homo-jądrowego dimeru C_2 oraz hetero-jądrowego dimeru CO uzyskane z różnych metod chemii kwantowej. Dla molekuly CO różnice są podane względem referencji MRCI-SD+Q,¹²⁵ natomiast dla molekuly C_2 względem referencji MRCI-SD.¹²⁶ E_e : to energia układu w stanie równowagowym r_e .

	Metoda	E_e [E_h]	r_e [Å]	D_e [$\frac{kcal}{mol}$]	ω_e [cm^{-1}]
C_2	AP1roG	-75.58569	1.227(-0.025)	132.9(-8.2)	1780(-56)
	AP1roG-PT2SDd(d)	-75.80222	1.251(+0.001)	160.4(+19.3)	1889(+53)
	AP1roG-PT2SDd(sd)	-75.81041	1.249(-0.003)	154.6(+13.5)	1915(+79)
	AP1roG-PT2MDd(d)	-75.77832	1.239(-0.013)	121.6(-19.5)*	1940(+104)
	AP1roG-PT2MDd(sd)	-75.78630	1.238(-0.014)	115.6(-25.5)*	1963(+127)
	AP1roG-PT2SDo(d)	-75.81778	1.242(-0.010)	156.5(+15.4)	1919(+83)
	AP1roG-PT2SDo(sd)	-75.81783	1.242(-0.010)	156.4(+15.3)	1919(+83)
	AP1roG-PT2MDo(d)	-75.79032	1.231(-0.021)	125.9(-15.2)*	2010(+174)
	AP1roG-PT2MDo(sd)	-75.79108	1.230(-0.022)	119.9(-21.2)*	2019(+183)
	AP1roG-PT2b(d)	-75.78350	1.235(-0.017)	127.2(-13.9)*	1938(+102)
	AP1roG-PT2b(sd)	-75.79400	1.228(-0.024)	113.0(-28.1)*	2049(+213)
	AP1roG-PT2b(d\p)	-75.78381	1.231(-0.021)	123.9(-17.2)*	2016(+180)
	AP1roG-PT2b(sd\p)	-75.79370	1.228(-0.024)	112.9(-28.2)*	2048(+212)
	AP1roG-LCCD	-75.81125	1.240(-0.012)	139.3(-1.8)	1916(+80)
	AP1roG-LCCSD	-75.81257	1.240(-0.012)	143.0(+1.9)	1926(+90)
	NEVPT2	-75.78829	1.244(-0.008)	148.0(+6.9)	1886(+50)
	LCCD	-75.82665	1.196(-0.056)	257.1(+116.0)*	2302(+466)
	LCCSD	-75.89995	1.194(-0.058)	293.0(+151.9)*	2710(+874)
	CCSD	-75.77969	1.325(+0.073)	106.0(-35.1)*	1183(-653)
	CR-CCSD(T)	-75.80395	1.242(-0.010)	152.1(+9.0)	1989(+153)
	CR-CC(2,3)	-75.81278	1.253(+0.001)	131.2(-9.9)	1842(+6)
	MRCI-SD ¹²⁶	-75.78079	1.252	141.1	1836
	CO	AP1roG	-112.91110	1.116(-0.020)	240.2(-11.6)
AP1roG-PT2SDd(d)		-113.16024	1.129(-0.007)	261.2(+9.4)	2028(-120)
AP1roG-PT2SDd(sd)		-113.16167	1.133(-0.003)	227.8(-24.0)	2128(-20)
AP1roG-PT2MDd(d)		-113.15041	1.126(-0.010)	236.6(-15.2)	2186(+38)
AP1roG-PT2MDd(sd)		-113.15196	1.126(-0.010)	190.7(-61.1)*	2204(+56)
AP1roG-PT2SDo(d)		-113.17603	1.135(+0.001)	253.6(+1.8)	2023(-125)
AP1roG-PT2SDo(sd)		-113.17606	1.132(-0.004)	—	2070(-78)
AP1roG-PT2MDo(d)		-113.16343	1.130(-0.006)	242.5(-9.3)	2180(+32)
AP1roG-PT2MDo(sd)		-113.16428	1.130(-0.006)	196.2(-55.6)*	2196(+48)
AP1roG-PT2b(d)		-113.15512	1.129(-0.007)	240.6(-11.2)	2210(+62)
AP1roG-PT2b(sd)		-113.15718	1.130(-0.006)	184.7(-67.1)*	2188(+40)
AP1roG-PT2b(d\p)		-113.15425	1.129(-0.007)	240.1(-11.7)	2196(+48)
AP1roG-PT2b(sd\p)		-113.15638	1.130(-0.006)	184.3(-67.5)*	2188(+40)
AP1roG-LCCD		-113.17264	1.128(-0.008)	245.4(-6.4)	2265(+117)
AP1roG-LCCSD		-113.17490	1.130(-0.006)	252.5(+0.7)	2182(+36)
CASSCF ¹²⁷		-112.91158	1.136(+0.000)	251.1(-0.7)	2166(+18)
LCCD		-113.16889	1.130(-0.006)	—	1954(-194)
LCCSD		-113.17802	1.133(-0.003)	—	2141(-7)
CCSD	-113.16293	1.129(-0.007)	330.8(+79.1)	2219(+71)	
CR-CC(2,3)	-113.18114	1.137(+0.001)	332.7(+80.9)	2130(-18)	
MRCI-SD+Q ¹²⁷	-113.15580	1.136	251.8	2148	

* Szacowana wartość energii dysocjacji.

CO), metody PT2SDd oraz PT2SDo dają najlepsze geometrie równowagowe oraz częstotliwości wibracyjne, zgodne z danymi referencyjnymi. Ponadto, uwzględnienie wzbu-

Ketanyue Baojintu

dzeń pojedynczych w operatorze wzbudzeń \hat{T} nie zwiększa dokładności PT2SSD(d), czy PT2SSDo(d). W porównaniu z PT2SSD i PT2SSDo, dokładność modeli PT opartych na wielo-wyznacznikowym stanie dualnym (PT2SSMd, PT2SSMDo oraz PT2b) jest mniej zadowalająca. W szczególności, metody te dostarczają długości wiązań i częstości wibracyjnych o największym odchyleniu od danych referencyjnych MRCI-SD/MRCI-SD+Q. Podobnie do metod PT2SSD oraz PT2SSDo, dodanie wzbudzeń pojedynczych prowadzi do nieco gorszych stałych spektroskopowych, zatem operator wzbudzeń powinien być ograniczony do wzbudzeń podwójnych. Oprócz tego, uwzględnienie par wzbudzeń w \hat{T} w metodach typu PT2b nie ma znaczącego wpływu na stałe spektroskopowe, oba modele (z parami wzbudzeń i bez nich) dają podobne wartości r_e oraz ω_e .

W przeciwieństwie do długości wiązań równowagowych oraz częstości wibracyjnych, dokładne wyznaczenie energii dysocjacji, D_e , jest bardziej problematyczne. W ogólności, żaden z zaproponowanych modeli PT nie jest w stanie wiarygodnie przewidzieć głębokość studni potencjału, które różnią się nawet o 60 kcal/mol w porównaniu z referencją MRCI-SD/MRCI-SD+Q. Należy podkreślić, że większość poprawek PT (PT2MD and PT2b) nie zbiega się w pobliżu dysocjacji i zatem tylko szacunkowa wartość energii jest dana w Tabeli 4 (oznaczone jako *). Ponadto, wybór rodzaju przybliżenia do całek nakładania AP1roG w metodach typu PT2MDo/PT2b nie wpływa na dokładność stałych spektroskopowych. Obie metody PT przewidują podobne długości wiązań równowagowych oraz częstości wibracyjne, a także (szacunkowe) energie dysocjacji D_e . Zatem, uwzględnienie członów wyższych rzędów podczas wyliczania $\langle AP1roG|AP1roG \rangle$ nie koniecznie pomoże w wyeliminowaniu rozbieżności w limicie dysocjacji.

Jakość poprawek LCCD/LCCSD na funkcję falową AP1roG jest bardziej solidna w przewidywaniu stałych spektroskopowych dla wszystkich zbadanych molekuł dwuatomowych. Mimo że AP1roG-LCCSD daje wartości r_e i ω_e , które odbiegają od referencji bardziej niż wyniki uzyskane z metod PT2SSD i PT2SSDo, poprawka LCC pozwala na bardziej wiarygodny opis energii dysocjacji większości z badanych molekuł dwuatomowych o wiązaniu wielokrotnym (C_2 , N_2 , CN^+ , and CO). Warto jeszcze pokreślić, że metoda AP1roG-LCCSD jest lepsza od wszystkich przebadanych wariantów metody sprzężonych klasterów (CCSD, LCCD, LCCSD, CR-CC(2,3)) w przewidywaniu energii dysocjacji porównując do wartości referencyjnych uzyskanych z MRCI-SD/MRCI-SD+Q. Mimo że AP1roG-LCC jest uproszczeniem metody CCSD, znacznie redukuje błędy dla energii dysocjacji uzyskane z CCSD (z 35 do 2 kcal/mol dla C_2 , z 29 do 6 kcal/mol dla F_2 , z 35 do 6 kcal/mol dla N_2 , z 79 do 1 kcal/mol dla CO , z 88 do 24 kcal/mol dla BN ; ponadto dla molekuly CN^+ CCSD nie zbiega się, podczas gdy AP1roG-LCCSD daje wynik różniący się zaledwie o 2 kcal/mol od referencji). Zatem, metoda AP1roG-LCCSD pozwala na poprawę energii dysocjacji w porównaniu z standardowymi metodami typu CC, posiadając podobny koszt obliczeniowy (pomijając etap rotacji orbitali).

Błędy standardowe dla energii reakcji względem danych referencyjnych uzyskanych z metody CR-CC(2,3) pokazane są na Rysunku 7 dla (a) AP1roG w zoptymalizowanej bazie oraz (b) kanonicznych orbitalach Hartree-Focka. Ogólnie, dokładność wszystkich modeli PT może zostać podzielona na trzy grupy: (i) modele z diagonalnym hamiltonianem zerowego rzędu (PT2SSD/PT2SSMd), (ii) modele z pozadiagonalnym

Kataryna Boguska

hamiltonianem zerowego rzędu (PT2SDo/PT2MDo), a także (iii) modele z poza-diagonalnym hamiltonianem zerowego rzędu i pełnym kwantowo-chemicznym hamiltonianem jako zaburzeniem (metody typu PT2b). Dokładność tych modeli względem referencji CR-CC(2,3) wzrasta idąc od (i) do (iii), redukując RMSE z około 14 kcal/mol w PT2SDd/PT2MDd, do około 5 kcal/mol w PT2SDo/PT2MDo, do 2 kcal/mol w modelach typu PT2b. Wybór stanu dualnego i włączenie wzbudzeń pojedynczych w operatorze wzbudzeń nie wpływa znacząco na dokładność modeli PT (błąd średni, odchylenie standardowe, wartość bezwzględna błędu średniego oraz maksymalnego błędu). Ponadto, wykluczenie wyznaczników z parami wzbudzeń z rzutowania w metodach typu PT2b tylko nieznacznie poprawia wyniki PT2b. Ponieważ pary wzbudzeń są już opisane w referencyjnej funkcji falowej AP1roG, ich eliminacja z operatora wzbudzeń \hat{T} może okazać się korzystna i zatem usunąć sprzężenie z parami wzbudzeń modelowanymi w referencyjnej funkcji falowej AP1roG i parami wzbudzeń w metodzie PT, które sprzęgają pozostałe amplitudy w równaniach na amplitudy zaburzeniowe.

Jeśli zamiast zoptymalizowanych naturalnych orbitali AP1roG użyje się standardowych kanonicznych orbitali Hartree–Focka, tylko dwa modele PT stają się odróżnialne, mianowicie PT2SDd (ze wzbudzeniami podwójnymi) oraz PT2MDd (ze wzbudzeniami podwójnymi oraz pojedynczymi i podwójnymi). W przeciwieństwie do bazy naturalnych orbitali AP1roG, wszystkie modele PT w bazie orbitali kanonicznych Hartree–Focka mają podobne błędy na poziomie 3 kcal/mol. Zatem optymalizacja orbitali w AP1roG może być zbędna w przypadkach, gdy układ molekularny jest zdominowany przez dynamiczną energię korelacji, tak jak ma to miejsce w przypadku właściwości molekuł w okolicy stanu równowagowego, zakładając, że efekty korelacji dynamicznej są uwzględnione w modelu AP1roG. Jeśli jednak używa się bazy orbitali optymalnej dla AP1roG, metody typu PT2b dają najmniejsze błędy (około 2 kcal/mol) i przewyższają pod względem dokładności pozostałe modele PT. Pomijając krok optymalizacji orbitali, metody PT2SDd/PT2SDo dają wówczas najmniejsze błędy na podobnym poziomie do metod typu PT2b przy użyciu zoptymalizowanej bazy AP1roG (RMSE około 3 kcal/mol).

Poprawka LCC na funkcji falowej AP1roG wprowadzona w pracy [H4] pozwala na przewidywanie energii reakcji z dokładnością bliską metodzie CR-CC(2,3), redukując błąd RMSE do 1.4 kcal/mol. W celu zminimalizowania błędów w AP1roG-LCC, wzbudzenia pojedyncze okazują się niezbędne i muszą zostać uwzględnione w operatorze klasterowym, używając zarówno zoptymalizowanych orbitali AP1roG, jak i kanonicznych orbitali Hartree–Focka. Warto zaznaczyć, że baza orbitali AP1roG nie konieczne musi być zoptymalizowana jeśli chemiczna dokładność (około 1 kcal/mol) jest spodziewana do wyznaczania właściwości układów lekko skorelowanych w położeniu geometrii równowagowej. Podsumowując, metoda AP1roG-LCCSD dostarcza najdokładniejszych energii reakcji względem danych referencyjnych CR-CC(2,3), przewyższając pod względem dokładności wszystkie modele rachunku zaburzeń, jak i standardowe metody badania struktur elektronowych jak MP2, BCC, CCSD, CCSD(T), LCCD, czy LCCSD. Ponadto, korekcje PT2SDd/PT2SDo na kanonicznych orbitalach Hartree–Focka prowadzą do najmniejszych błędów spośród wszystkich zbadanych poprawek PT (nieznacznie lepsze od MP2) i pozwalają na modelowanie termodynamicznych reakcji pierwiastków grupy głównej w obliczeniowo tani sposób ($\mathcal{O}(o^2v^2)$). Przy-

padku silnie skorelowanych układów, optymalizacja orbitali okazuje się niezbędna zanim poprawki PT2SDd, czy PT2SDo są zastosowane. Rotacja orbitali zwiększa koszt obliczeniowy ze względu na konieczność wykonania transformacji cztero-indeksowej i dodatkowy współczynnik ze względu na rotację orbitali.

c.6 Modelowanie stanów wzbudzonych

Do tej pory dyskutowane były modele oparte na AP1roG służące do dokładnego opisu stanów podstawowych struktur elektronowych. W niniejszym rozdziale rozprawy habilitacyjnej przedstawione zostaną rozszerzenia w modelu AP1roG mające na celu opisu stanów wzbudzonych. Rozszerzenia modelu AP1roG służące do opisu stanów wzbudzonych przedstawione zostały w pracy [H2]. Warto zaznaczyć, że była to pierwsza próba opisu stanów wzbudzonych przy użyciu funkcji referencyjnej AP1roG. Poniżej, pokrótce przedstawiona zostanie metodologia służąca do opisu stanów wzbudzonych w modelu AP1roG.

W celu modelowania stanów wzbudzonych w AP1roG można wykorzystać fakt, że funkcja falowa AP1roG jest równoważna z modelem pCCD i zastosować znany formalizm równania ruchu, EOM (ang. Equation of Motion).^{3,128,129} W metodzie EOM-CC stany wzbudzone są parametryzowane przez liniową funkcję typu CI:⁸³

$$\hat{R} = \sum_{\mu} c_{\mu} \hat{\tau}_{\mu}, \quad (64)$$

gdzie sumowanie dotyczy wszystkich wzbudzeń operatorów obecnych w operatorze klasterowym \hat{T} , a także operatorze tożsamościowym $\hat{\tau}_0$. Operator \hat{R} jest wtedy użyty do generowania stanów wzbudzonych z początkowego stanu w metodzie sprzężonych klasterów:

$$|\Psi\rangle = \hat{R} \exp(\hat{T}) |\Phi_0\rangle = \sum_{\mu} c_{\mu} \hat{\tau}_{\mu} \exp(\hat{T}) |\Phi_0\rangle, \quad (65)$$

z $|\Phi_0\rangle$ będącym wyznacznikiem referencyjnym w metodzie sprzężonych klasterów. Otrzymanie równań roboczych EOM-CC jest równoważne z użyciem hamiltonianu w formie iloczynu normalnego, $\hat{H}_N = \hat{H} - \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$. Ponadto, pominiemy wszelkie właściwości typu momenty przejść i podobne, a skupimy się wyłącznie na energiach wzbudzeń. W tym przypadku należy znaleźć wyłącznie amplitudy dla \hat{R} . Punktem startowym będzie równanie Schrödingera w postaci:

$$\hat{H}_N \hat{R} \exp(\hat{T}) |\Phi_0\rangle = \Delta E \hat{R} \exp(\hat{T}) |\Phi_0\rangle, \quad (66)$$

gdzie ΔE to różnica energii względem próżni Fermiego z wartością własną $|\Phi_0\rangle$. Wprowadzając hamiltonian przekształcony przez transformację podobieństwa (ang. similarity transformed Hamiltonian) w formie iloczynu normalnego $\hat{\mathcal{H}}_N = \exp(-\hat{T}) \hat{H}_N \exp(\hat{T})$ i odejmując równanie dla stanu podstawowego w metodzie sprzężonych klasterów, uzyskuje się równania EOM-CC dla amplitud \hat{R} :

$$[\hat{\mathcal{H}}_N, \hat{R}] |\Phi_0\rangle = \omega \hat{R} |\Phi_0\rangle, \quad (67)$$

gdzie ω to energie wzbudzeń względem stanu podstawowego CC, $\exp(\hat{T}) |\Phi_0\rangle$. Energie

Katarzyna Boguski

wzbudzeń są zatem wartościami własnymi macierzy niehermitowskiej:

$$\begin{bmatrix} 0 & \langle \Phi_0 | \hat{\mathcal{H}}_N | \mu \rangle \\ 0 & \langle \nu | [\hat{\mathcal{H}}_N, \tau_\mu] | \Phi_0 \rangle \end{bmatrix}, \quad (68)$$

w której pierwsza kolumna związana jest ze stanem referencyjnym w metodzie CC, kolejne kolumny odpowiadają konfiguracjom stanu wzbudzonego $\nu > 0$. Równania robocze w metodzie EOM-CC mogą być rozwiązane przy użyciu, na przykład, rozszerzonego algorytmu Davidsona dla macierzy niehermitowskich w celu wyznaczenia stanów najniższej położonych.

c.6.1 Stany wzbudzone par elektronowych

W niniejszym paragrafie rozważana będzie referencyjna funkcja falowa pCCD, |pCCD⟩ (lub |AP1roG⟩) jako specjalny przypadek metody CC, ograniczonej do stanów wzbudzonych parami. Jako pokazano w równaniu. (1), operator klasterowy w metodzie pCCD zawiera tylko i wyłącznie wzbudzenia par elektronowych, $\hat{T} = \hat{T}_p = \sum_{ia} t_i^a a_a^\dagger a_{\bar{a}}^\dagger a_{\bar{i}} a_i$. W odpowiadający temu modelowi EOM nakłada się ograniczenie na operatora \hat{R} do bycia tożsamym z $\hat{\tau}_0$ i parami wzbudzeń obecnymi w operatorze klasterowym \hat{T}_p :

$$\hat{R}_p = c_0 \hat{\tau}_0 + \sum_{ia} c_{ii}^{a\bar{a}} \hat{\tau}_{a\bar{a}i\bar{i}}, \quad (69)$$

gdzie $\hat{\tau}_{a\bar{a}i\bar{i}} = a_a^\dagger a_{\bar{a}}^\dagger a_{\bar{i}} a_i$ jest odpowiedzialny za tworzenie par elektronowych na nieobszadnym orbitalu a . W celu uzyskania pożądanego stanu w równaniu Schrödingera dla EOM-pCCD podstawia się ogólny operator klasterowy \hat{T} operatorem wzbudzenia par elektronowych \hat{T}_p z równania (66):

$$\hat{H}_N \hat{R}_p \exp(\hat{T}_p) |\Phi_0\rangle = \Delta E \hat{R}_p \exp(\hat{T}_p) |\Phi_0\rangle. \quad (70)$$

Amplitudy \hat{R}_p wyznaczone są z równań dla EOM-pCCD (ograniczając postacie \hat{R} do \hat{R}_p oraz \hat{T} do \hat{T}_p w równaniu (67)):

$$[\hat{\mathcal{H}}_N^{(p)}, \hat{R}_p] |\Phi_0\rangle = \omega_p \hat{R}_p |\Phi_0\rangle, \quad (71)$$

gdzie $\hat{\mathcal{H}}_N^{(p)}$ oznacza hamiltonian przekształcony przez transformację podobieństwa dla pCCD, $\hat{\mathcal{H}}_N^{(p)} = \exp(-\hat{T}_p) \hat{H}_N \exp(\hat{T}_p)$, a ω_p to energie wzbudzeń par elektronowych. Zatem model EOM-pCCD pozwala opisać tylko i wyłącznie stany wzbudzone parami. Do opisu stanów pojedynczo wzbudzonych, czy ogólnej postaci stanów podwójnie wzbudzonych, konieczne jest rozszerzenie modelu pCCD poza pary elektronowe. Można tego dokonać albo poprzez użycie formalizmu frozen-pair CCSD,¹³⁰ albo też liniowej poprawki CCSD do referencyjnej funkcji falowej pCCD. W niniejszej rozprawie habilitacyjnej rozważymy jednak odmienne, bardziej przyjazne obliczeniowo rozwiązanie, w którym pojedyncze wzbudzenia w modelu pCCD nie będą powodowały wzrostu kosztów obliczeń do poziomu $\mathcal{O}(n^6)$, jak ma to miejsce w przypadku tradycyjnych metod EOM-CCSD. Należy jednak podkreślić, że metoda EOM-pCCD

skaluje się jak $\mathcal{O}(o^2v^2)$, gdzie o to liczba orbitali obsadzonych (równoważna liczbie par elektronowych), a v to liczba orbitali nieobsadzonych.

c.6.2 Uwzględnienie wzbudzeń pojedynczych

Forseman *et al.*¹³¹ zauważyli, że prosta metoda CIS (ang. Configuration Interaction Singles) jest dość wiarygodnym podejściem do modelowania (pojedynczo wzbudzonych) stanów elektronowych, nawet tych o dużych rozmiarach. W metodzie CIS referencyjny wyznacznik Slatera uzyskany jest z procedury SCF, a funkcja falowa CIS ma następującą postać:

$$|\text{CIS}\rangle = c_0|\Phi_0\rangle + \sum_{ia} c_i^a |i^a\rangle, \quad (72)$$

z $|i^a\rangle$ będącym pojedynczo wzbudzonym wyznacznikiem, w którym orbital zajęty i w $|\Phi_0\rangle$ został zastąpiony przez nieobsadzony orbital a . Podobnie do metody CIS, pojedyncze wzbudzenia zostaną uwzględnione w modelu EOM-pCCD poprzez rozszerzenie operatora \hat{R}_p danego równaniem (69). W dodatku, operator tożsamościowy $\hat{\tau}_0$ i wszystkie pary wzbudzeń \hat{T}_p , \hat{R}_p zawierają również sumowanie po wszystkich wzbudzeniach pojedynczych:

$$\hat{R}_{ps} = c_0\hat{\tau}_0 + \sum_{ia} c_i^a \hat{\tau}_{ai} + \sum_{ia} c_{ii}^{a\bar{a}} \hat{\tau}_{a\bar{a}i\bar{i}}, \quad (73)$$

gdzie $\hat{\tau}_{ai}$ jest operatorem wzbudzeń pojedynczych $\hat{\tau}_{ai} = a_a^\dagger a_i + a_a^\dagger a_{\bar{i}}$, który tworzy pojedyncze wzbudzenia względem $|\Phi_0\rangle$, $|i^a\rangle = \hat{\tau}_{ai}|\Phi_0\rangle$. Amplitudy \hat{R}_{ps} otrzymuje się rozwiązując:

$$[\hat{\mathcal{H}}_N^{(p)}, \hat{R}_{ps}]|\Phi_0\rangle = \omega_{ps}\hat{R}_{ps}|\Phi_0\rangle, \quad (74)$$

gdzie nadal mamy hamiltonian przekształcony przez transformację podobieństwa dla pCCD, $\hat{\mathcal{H}}_N^{(p)}$, w którym ω_{ps} są energiami wzbudzeń zarówno dla stanów pojedynczo, jak i podwójnie wzbudzonych. Ten uproszczony model oznaczany będzie jako EOM-pCCD+S w celu podkreślenia obecności wzbudzeń pojedynczych w operatorze \hat{R}_p w sposób *a posteriori*. W przeciwieństwie do metody CIS, która używa pojedynczego wyznacznika Slatera jako referencji, metoda EOM-pCCD+S używa funkcji falowej pCCD jako referencji. Ponadto, efekty korelacji elektronowej są wbudowane poprzez operator \hat{T}_p w hamiltonianie przekształconym przez transformację podobieństwa.

Podobnie jak w metodzie EOM-pCCD, energie wzbudzeń uzyskuje się poprzez diagonalizację niehermitowskiej macierzy w postaci:

$$\begin{bmatrix} 0 & \langle \Phi_0 | \hat{\mathcal{H}}_N^{(p)} | b_j \rangle & \langle \Phi_0 | \hat{\mathcal{H}}_N^{(p)} | b_j \bar{b}_j \rangle \\ \langle i^a | \hat{\mathcal{H}}_N^{(p)} | \Phi_0 \rangle & \langle i^a | \hat{\mathcal{H}}_N^{(p)} | b_j \rangle & \langle i^a | \hat{\mathcal{H}}_N^{(p)} | b_j \bar{b}_j \rangle \\ 0 & \langle a\bar{a} | \hat{\mathcal{H}}_N^{(p)} | b_j \rangle & \langle a\bar{a} | \hat{\mathcal{H}}_N^{(p)} | b_j \bar{b}_j \rangle \end{bmatrix}. \quad (75)$$

Należy podkreślić, że końcowe równania robocze zsumowane zostały po spinie i wyliczone energie wzbudzeń są zatem pozbawione spinu. Ponadto, w przeciwieństwie do standardowych metod typu EOM-CC, pierwsza kolumna jest niezerowa ponieważ

wzbudzenia pojedyncze nie są uwzględnione w operatorze klasterowym pCCD. Zatem, człony typu $\langle_i^a | \hat{\mathcal{H}}_N^{(p)} | \Phi_0 \rangle$ nie znikają, gdyż nie są wbudowane w równaniach na amplitudy stanu podstawowego w metodzie sprzężonych klasterów. Mimo że w zaproponowanym modelu możemy w łatwy sposób uwzględnić wzbudzenia pojedyncze, traci się przy tym konsystencję rozmiarową w metodzie EOM. Dla przebadanych dotychczas układów molekularnych, błąd wprowadzony poprzez rozszerzenie operatora \hat{R}_p , jest trzy rzędy wielkości mniejszy od aktualnej energii wzbudzenia, podczas gdy koszt obliczeniowy wzrasta tylko nieznacznie w porównaniu z EOM-pCCD (hamiltonian nadal zawiera człony, które skalują się jak $\mathcal{O}(o^2v^2)$, ale z większym współczynnikiem). Zatem, model EOM-pCCD+S reprezentuje obliczeniowo wydajny punkt startowy do badania stanów pojedynczo wzbudzonych w modelu pCCD.

c.6.3 Opis stanów podwójnie wzbudzonych w trans-polienach

Trans-polieny są modelowym układem karotenoidów i chromoforów polienowych o znaczącej roli w procesie fotosyntezy. Odpowiedni opis dwóch najniższych stanów wzbudzonych w tych związkach stwarza duże trudności zarówno dla badań doświadczalnych, jak też metod chemii kwantowej,^{132–145} dla których nadrzędnym problemem jest konieczność opisu konfiguracji elektronowej ze wzbudzeniem podwójnym w celu dokładnego modelowania stanu podstawowego i stanów wzbudzonych w dłuższych łańcuchach polienów. Molekuły te są zatem idealnym układem do testowania dokładności wcześniej zaproponowanych modeli służących do opisu stanów wzbudzonych w oparciu o pary elektronowe. W pracy [H2] przebadane zostały trans-polieny zawierające od 2 do 7 wiązań podwójnych, tzn., od C_4H_6 do $C_{14}H_{16}$. Energie wzbudzeń dwóch najniższych stanów dla geometrii zoptymalizowanych przy pomocy metody DFT zaprezentowano w Tabeli 5. Model EOM-pCCD+S daje energie wzbudzeń, które są niższe od tych odpowiadającym wartościom CIS(D). Jednakże, model EOM-pCCD+S przewiduje złą kolejność pierwszego jasnego i ciemnego stanu w trans-polienach dla struktur zoptymalizowanych przy pomocy DFT. Dla struktur zoptymalizowanych za pomocą DMRG, energie wzbudzeń dla pierwszego stanu ciemnego obniżają się o około 0.6 do 0.8 eV porównując do tych uzyskanych w geometriach DFT, a także pierwszy ciemny stan wzbudzony (adiabatycznie) leży powyżej pierwszego wzbudzonego (adiabatycznie) stanu jasnego o około 0.2–0.4 eV. Niniejsze obliczenia pokazują, że energie wzbudzeń uzyskane z metody EOM-pCCD+S (a także charakter stanów wzbudzonych) mocno zależy od struktury molekularnej użytej do obliczeń (porównaj Tabele 5 oraz 6). Specyficznie, charakter stanu $2^1A_g^-$ może być tylko dobrze opisany, gdy struktura molekularna jest zrelaksowana, dopiero wtedy dominują wzbudzenia podwójne o konfiguracji $HOMO^2 \rightarrow LUMO^2$ oraz dwie pojedynczo wzbudzone konfiguracje ($HOMO \rightarrow LUMO+1$ and $HOMO-1 \rightarrow LUMO$). W celu dokładnego opisu pierwszego stanu ciemnego w trans-polienach, wzbudzenia podwójne, wykraczające poza pary elektronowe oraz wyższych rzędów (np. potrójne), mogą być ważne do opisu brakujących efektów korelacyjnych w pożądanym stanie wzbudzonym, których nie uwzględnia się w modelu pCCD. Mimo to, przedstawione wyniki numeryczne sugerują, że model EOM-pCCD+S stanowi dobry i tani obliczeniowo punkt startowy do opisu wzbudzeń pojedynczych w modelu pCCD.

Katarzyna Dęgiel

Tablica 5: Energie wzbudzeń wertykalnych dwóch najniższych stanów w łańcuchach trans-polienu $C_4H_6-C_{14}H_{16}$ policzone metodami EOM-pCCD, EOM-pCCD+S oraz innymi metodami chemii kwantowej. Struktury polienu zoptymalizowano przy użyciu metody DFT. Należy podkreślić, że w przypadku metody CIS(D) użyto bazy 6-31G, a w metodzie MRMP bazy cc-pVDZ. Obliczenia CASSCF przeprowadzono w bazie typu *double-zeta*. Energie wzbudzeń z metod EOM-pCCD i EOM-pCCD+S są dla bazy cc-pVDZ, podczas gdy wyniki odpowiadające bazie 6-31G podano w nawiasach.

C=C	EOM-pCCD	EOM-pCCD+S	CIS(D) ¹⁴⁴	MRMP ¹⁴⁶	CASSCF ¹⁴⁷
$2^1A_g^-$					
2	10.56 (10.49)	7.45 (7.37)	9.01	6.31	6.67
3	9.11 (9.04)	6.79 (6.75)	7.81	5.10	5.64
4	8.11 (8.02)	6.15 (6.09)	6.78	4.26	5.16
5	7.42 (7.32)	5.69 (5.63)	6.12	3.68	4.32
6	6.93 (6.82)	5.37 (5.29)	5.55	3.19	–
7	6.58 (6.46)	5.13 (5.05)	5.14	2.80	–
$1^1B_u^+$					
2	–	7.20 (7.44)	8.09	6.21	7.73
3	–	5.98 (6.16)	6.78	5.25	7.06
4	–	5.19 (5.34)	5.95	4.57	6.62
5	–	4.62 (4.75)	5.43	4.17	6.37
6	–	4.20 (4.31)	5.00	3.87	–
7	–	3.87 (3.97)	4.70	3.60	–

Tablica 6: Wertykalne i adyabatyczne energie wzbudzeń dwóch najniższych stanów w trans-polienu od $C_{10}H_{12}$ do $C_{14}H_{16}$, policzonych w metodach EOM-pCCD, EOM-pCCD+S oraz DMRG dla różnych geometrii uzyskanych z metody DMRG. Należy podkreślić, że w obliczeniach DMRG użyto różnych przestrzeni aktywnych (szczegóły można znaleźć w pracach [H2] oraz 148), podczas, gdy wszystkie orbitale są aktywne w EOM-pCCD and EOM-pCCD+S. Referencyjne dane DMRG pochodzą z pracy 148. Dane doświadczalne zaczerpnięto z pracy 149. pCCD+S oznacza model EOM-pCCD+S.

C=C	pCCD+S	DMRG	pCCD+S	DMRG	pCCD+S	DMRG	pCCD+S	DMRG	Exp.
	v		a		v_π		a_π		
$2^1A_g^-$									
5	6.28	5.43	5.18	4.01	6.07	4.51	4.85	3.36	3.03
6	5.99	4.76	4.61	3.41	5.84	4.15	4.60	2.99	2.69
7	5.76	4.64	4.44	3.22	5.63	3.91	4.45	2.73	2.44
$1^1B_u^+$									
5	4.91	5.35	5.20	4.98	4.79	5.77	4.63	5.49	3.57
6	4.50	4.98	4.30	4.60	4.41	5.41	4.26	5.13	3.31
7	4.25	4.66	4.04	4.29	4.14	5.16	3.99	4.87	3.12

c.7 Modelowanie chemii pierwiastków ciężkich przy użyciu geminali

Pierwiastki atomów ciężkich są trudne do opisu przy użyciu metod teoretycznych, gdyż zarówno efekty korelacyjne, jak i relatywistyczne muszą być opisane na tym samym poziomie, co sprawia problemy dla współczesnej chemii kwantowej, zwłaszcza

Kobayashi Bayraktar

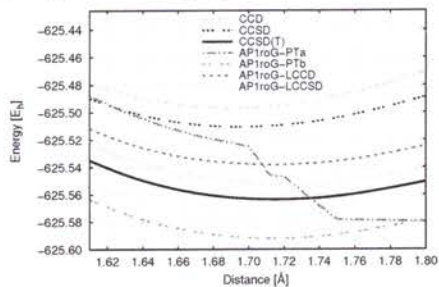
cza gdy badany układ molekularny zawiera więcej niż jeden pierwiastek ciężki. Opis efektów relatywistycznych przy pomocy metod jedno-komponentowych ma przewagę obliczeniową.¹⁵⁰ Skalarne efekty relatywistyczne są obecnie dosyć proste do opisu, a istnieją również wystarczająco dokładne metody uwzględniające oddziaływania typu spin-orbita w sposób zaburzeniowy. Głównym problemem jest jednak duża ilość konkurujących za sobą silnie skorelowanych stanów elektronowych będąca rezultatem rozmieszczenia elektronów na walencyjnych orbitalach atomowych o zbliżonej energii, co wymaga opisu wielo-referencyjnego. Ponieważ model AP1roG nie kładzie ograniczeń na przestrzeń aktywną, jak standardowe metody wielo-konfiguracyjne, wydaje się być obliczeniowo idealnym podejściem do modelowania chemii atomów ciężkich. W poniższym rozdziale zbadana zostanie dokładność i użyteczność wcześniej omówionych metod opartych na funkcji falowej AP1roG do opisu stanu podstawowego i stanów wzbudzonych małych kompleksów aktywnych. Wszystkie wyniki numeryczne przedstawione są w pracach [H2,H4].

Ditlenek uranu (UO_2^{2+}) jest małym składnikiem budulcowym dużej różnorodności związków i klastrów zawierających uran.¹⁵¹ Molekuła ta posiada liniową strukturę oraz singletową konfigurację elektronową stanu podstawowego. Charakterystyczne symetryczne i niesymetryczne częstości wibracyjne U–O są używane do identyfikacji członu UO_2^{2+} w większych układach molekularnych.^{151,152} Podczas gdy struktura elektronowa ditlenku uranu jest dobrze zrozumiała w okolicy stanu geometrii równowagowej,^{6,10,17,20,24,28,108,153–155} skomplikowana natura wiązania U–O utrudnia teoretyczny opis tej molekuly dla dłuższych odległości międzyatomowych przy użyciu standardowych metod chemii kwantowej.¹⁰⁸ Jednym z czynników limitujących badania teoretyczne jest duża liczba silnie skorelowanych elektronów rozrzuconych pomiędzy orbitalami $5f$, $6d$ oraz $7s$. Ponadto, orbitale o charakterze trzonowo-walencyjnym $6s$ oraz $6p$ łatwo ulegają polaryzacji co ma niepomijalny wkład do energii korelacji. Jednak w okolicy stanu równowagowego, ditlenek uranu jest dobrze opisany za pomocą pojedynczo-wyznacznikowej teorii sprzężonych klastrów jeśli wszystkie ważne elektrony są uwzględnione w korelacji. To pozwala nam na ocenę jakości zaprezentowanych powyżej modeli AP1roG do opisu statycznych i dynamicznych efektów korelacyjnych pochodzących z elektronów $5f$, $6d$ oraz $7s$, a także elektronów trzonowo-walencyjnych.

Geometrie stanu równowagowego oraz częstości wibracyjne ditlenku uranu uzyskane z różnych metod chemii kwantowej podane są w Tabeli 8 (skalarne efekty relatywistyczne zostały uwzględnione poprzez relatywistyczne pseudopotencjały). Jak można było się spodziewać, AP1roG niedoszacowuje długości wiązań równowagowych, podczas gdy wartość ω_e zgadza się z CCSD(T). Dodając dynamiczną energię korelacji na metodę AP1roG przesuwa r_e bliżej danych referencyjnych uzyskanych z metody CCSD(T). Kształt potencjału silnie zależy jednak od modelu na dynamiczną energię korelacji dla AP1roG. W szczególności, metoda PT2b(d) (oryginalnie nazywana jako PTb) daje znacznie głębszy potencjał przeschacowując częstości wibracyjne o więcej niż 330 cm^{-1} porównując do CCSD(T), podczas gdy poprawki LCCD i LCCSD zachowują poprawny kształt krzywej potencjału i dają częstości wibracyjne zgodne z metodą CCSD(T) (różnice do 20 cm^{-1}). Ogólnie można powiedzieć, że dokładność AP1roG-LCC znajduje się gdzieś pomiędzy CCSD i CCSD(T), będąc bliżej tego drugiego. Należy zauważyć, że metoda PT2SDd(d) (równoważność modelu PTa) ła-

Katarzyna Bęgińska

mie się w przypadku molekuly UO_2^{2+} , czego wynikiem są nieciągłości dla krzywej potencjału w pobliżu stanu równowagowego (Rysunek 8). Ponadto, geometria równowagowa w metodzie CASSCF silnie zależy od ilości użytych do obliczeń orbitali aktywnych. W szczególności, zwiększając przestrzeń orbitali aktywnych z CAS(10,10) do CAS(12,12), tzn., dodając orbitale typu σ i σ^* , prowadzi do stałych spektroskopowych o dobrej zgodności z metodami AP1roG-LCCD oraz CCSD(T).



Rysunek 8: Krzywa energii potencjalnej dla symetrycznego rozciągania molekuly UO_2^{2+} w okolicach stanu równowagowego. Należy pokreślić, że krzywe energii potencjalnej uzyskane z metody CASSCF są wyżej w energii i zatem nie uwzględnione na rysunku.

Metoda	r_e [Å]	ω_e [cm^{-1}]
AP1roG	1.669(-0.047)	1062(+53)
AP1roG-PT2b(d)	1.715(-0.001)	1340(+331)
AP1roG-LCCD	1.712(-0.004)	997(-12)
AP1roG-LCCSD	1.724(+0.008)	1027(+18)
CAS(10,10)SCF	1.694(-0.022)	1079(+70)
CAS(12,12)SCF	1.707(-0.009)	1034(+25)
CCD	1.690(-0.026)	1125(+116)
CCSD	1.697(-0.019)	1068(+59)
CCSD(T)	1.716	1009

Tablica 7: Stałe spektroskopowe dla symetrycznego rozciągania molekuly UO_2^{2+} uzyskane z różnych metod chemii kwantowej. Różnice podane są względem referencji CCSD(T). Dane dla metod CASSCF oraz CC zostały wzięte z pracy 108

Rysunek 8 przedstawia dopasowane krzywe energii potencjalnej w okolicach stanu równowagowego z wybranych metod chemii kwantowej. Metoda AP1roG-LCC daje energie całkowite o wartościach pomiędzy CCSD i CCSD(T), podczas gdy krzywa energii potencjalnej z metody AP1roG-PTb jest znacznie obniżona w porównaniu z krzywą referencyjną CCSD(T). Należy pokreślić, że krzywe potencjałów uzyskane z metody CASSCF znajdują się wyżej w energii i nie są przez to uwzględnione na Rysunku 8.

Widmo elektronowe ditlenku uranu jest dobrze znane,^{17,20,28,151,156,157} a najniższe stany wzbudzone mają czysty charakter wzbudzeń pojedynczych. Molekuła ta stanowi zatem idealny system testowy do oceny dokładności modelu EOM-pCCD+S. Wertykalne i adiabaticzne energie wzbudzeń dla czterech najniżej położonych stanów wzbudzonych uzyskanych z metod EOM-pCCD+S oraz CIS są podsumowane w Tabeli 8. Należy podkreślić, że dla molekuly UO_2^{2+} dwa najniżej położone stany wzbudzone mogą być dokładnie opisane w ramach modelu EOM-CCSD, który daje energie wzbudzeń na poziomie zbliżonym do danych referencyjnych uzyskanych z metody CR-CCSD(T).¹⁵⁵ Jednak dla wyżej położonych stanów wzbudzonych, dynamiczne efekty korelacyjne w EOM stają się niezbędne i wzbudzenia potrójne muszą być uwzględnione w celu dokładnego modelowania tych stanów. Wyniki z metody EOM-CCSD w Tabeli 8 mogą zatem być uważane za górną granicę dla energii wzbudzeń stanów $\pi_u \rightarrow \delta_u$.

W ogólności, metoda EOM-pCCD+S przeszacowuje energie wzbudzeń wertykalnych dla dwóch najniżej położonych stanów ($\sigma_u \rightarrow \phi_u$ oraz $\sigma_u \rightarrow \delta_u$) o około 0.5 eV, podczas gdy odpowiadające energie wzbudzeń adiabaticznych są przeszacowane o

Tablica 8: Wertykalne i adiabaticzne energie wzbudzeń dla równowagowych długości wiązań U–O i czterech najniższych stanów wzbudzonych w molekułe UO_2^{2+} wyznaczonych z metody EOM-pCCD+S oraz różnych metod chemii kwantowej.

Excitation		EOM-pCCD+S	CIS	EOM-CCSD
		ω [eV]		
vertical	$\sigma_u \rightarrow \phi_u$	4.55	4.33	4.02
	$\sigma_u \rightarrow \delta_u$	4.97	4.79	4.36
	$\pi_u \rightarrow \delta_u$	7.99	7.84	5.28
	$\pi_u \rightarrow \delta_u$	8.11	8.00	5.36
adiabatic	$\sigma_u \rightarrow \phi_u$	4.42	4.18	3.70
	$\sigma_u \rightarrow \delta_u$	4.87	4.66	4.08
	$\pi_u \rightarrow \delta_u$	7.62	7.47	4.63
	$\pi_u \rightarrow \delta_u$	7.79	7.62	4.72
Excitation		r_e [Å]		
adiabatic	$\sigma_u \rightarrow \phi_u$	1.712	1.694	1.772
	$\sigma_u \rightarrow \delta_u$	1.709	1.690	1.768
	$\pi_u \rightarrow \delta_u$	1.746	1.719	1.805
	$\pi_u \rightarrow \delta_u$	1.745	1.720	1.805

około 0.7 eV. Należy zauważyć, że dla badanego ditlenku uranu, metoda CIS daje nieco lepsze wyniki od metody EOM-pCCD+S i odbiega od referencji EOM-CCSD o około 0.3 (wzbudzenia wertykalne) oraz 0.6 eV (wzbudzenia adiabtyczne). Tak jak można byłoby się spodziewać, ani metoda EOM-pCCD+S ani CIS nie są w stanie dokładnie przewidzieć energii wzbudzeń dla stanów $\pi_u \rightarrow \delta_u$, które są zdominowane przez efekty korelacyjne nieuwzględnione w metodzie CIS, a tylko marginalnie uwzględnione w modelu pCCD. Należy pokreślić, że metoda EOM-pCCD+S daje długości wiązań U–O stanów wzbudzonych, które w mniejszym stopniu odbiegają od wartości referencyjnych uzyskanych z metody EOM-CCSD ($\Delta r_e \approx 0.06$ Å w porównaniu z $\Delta r_e \approx 0.08$ Å w metodzie CIS). Podsumowując, model EOM-pCCD+S daje poprawną kolejność najniższych stanów wzbudzonych w molekułe ditlenku uranu i przewiduje energie wzbudzeń na zadowalającym poziomie, odbiegające o około 0.5 eV od referencyjnych danych EOM-CCSD. Błędy w energiach wzbudzeń są jednak nieco gorsze od tych uzyskanych z prostego modelu CIS.

c.8 Podsumowanie oraz znaczenie badań naukowych

Dokładny, a zarazem obliczeniowo tani opis elektronowych efektów korelacyjnych jest trudnym problemem dla chemii kwantowej. Ze względu na niekorzystne skalowanie wraz ze wzrostem rozmiaru badanego układu, zastosowanie standardowych metod ogranicza się do małych układów molekularnych, czy też niedużych funkcji bazowych oraz wymaga definicji orbitali aktywnych. Ciąg prac będących przedmiotem niniejszej habilitacji opisuje alternatywne modele badania struktur elektronowych, które umożliwiają opis zarówno statycznych, jak i dynamicznych efektów korelacyjnych

Katarzyna Bogutka

bez potrzeby wprowadzania przestrzeni orbitali aktywnych. Przedstawione metody oparte są na funkcji falowej ograniczonej do par elektronowych (geminali) służących do opisu statycznych/niedynamicznych/dynamicznych efektów korelacyjnych. Brakująca część dynamicznej energii korelacji jest uwzględniona *a posteriori* poprzez tzw. pary stanów złamanych. W szczególności, nacisk został położony na metodę AP1roG (pCCD) wprowadzoną w pracy 52. Przedstawione wyniki numeryczne pokazują, że model AP1roG i jego rozszerzenia pozwalają na wiarygodny opis silnie i słabo skorelowanych układów, gdzie dokładność właściwości stanu podstawowego i stanów wzbudzonych jest podobna lub lepsza niż wyniki uzyskane ze standardowych metod chemii kwantowej.

c.8.1 Odzyskanie konsystencji rozmiarowej

Mimo że funkcja falowa AP1roG jest wymiarowo ekstensywna, nie jest konsystentna rozmiarowo i zatem nie daje wiarygodnych krzywych potencjałów. Konsystencja rozmiarowa może być zachowana poprzez optymalizację jedno-cząstkowych funkcji bazowych użytych do konstrukcji geminali. W niniejszej rozprawie habilitacyjnej po raz pierwszy zaprezentowano protokół wariacyjnej optymalizacji orbitali, a także szereg niewariacyjnych technik opartych na rzutowaniu sektora *seniority-zero*. Wszystkie procedury optymalizacji orbitali dają konsystentne rozmiarowo potencjały energii. Mimo to, numeryczne wyniki wskazują, że algorytm wariacyjnej optymalizacji orbitali jest najbardziej solidny i stabilny, co prowadzi do równej zbieżności nawet dla trudnych układów molekularnych. Każdy krok optymalizacji wymaga jednak transformacji cztero-indeksowej, co zwiększa kosztowność obliczeń z metodą AP1roG z $\mathcal{O}(o^2v^2)$ do $\mathcal{O}(N^5)$.

c.8.2 Przybliżony opis statycznej i dynamicznej energii korelacji za pomocą par elektronowych

Dokładność metody (voo-)AP1roG w opisie statycznych i niedynamicznych efektów korelacyjnych została przestudiowana przy użyciu pojęć zapożyczonych z kwantowej teorii informacji. I tak, użyto pojęć pojedynczej entropii orbitali oraz wzajemnej informacji pary orbitali w celu poddania szczegółowej analizie różnych efektów korelacyjnych. Wyniki numeryczne oparte zostały o jedno-wymiarowy układ, w którym fluktuacje kwantowe odgrywają dominującą rolę. Mimo że model AP1roG poprawnie odzwierciedla najsilniej skorelowane pary orbitali w rejonie słabej i pośredniej siły efektów korelacyjnych, przeszacowuje pary korelacji orbitali w limicie silnej korelacji. Powodem tej nadkorelacji jest wprowadzenie (wariacyjnej) procedury optymalizacji orbitali. Pozostaje jednak niejasne, czy model AP1roG reprezentuje dobrą funkcję falową zerowego rzędu dla poprawek typu *a posteriori* w rejonie silnej korelacji.

c.8.3 Uwzględnienie dynamicznych efektów korelacji

W celu osiągnięcia dokładności chemicznej w przewidywaniu, na przykład, stałych spektroskopowych, czy energii reakcji, należy uwzględnić efekty dynamicznej energii korelacji w modelu AP1roG. Zaproponowane modele na dynamiczną energię korelacji uwzględniają dynamiczne efekty korelacyjne w sposób *a posteriori* na funkcji falowej AP1roG. Specyficznie, wyprowadzone zostały różne warianty oparte na teorii rachunku zaburzeń drugiego rzędu oraz liniowej wersji metody sprzężonych klasterów.

W ogólności, nowe modele PT2 pozwalają na poprawny opis właściwości równowagowych, takich jak długości wiązań równowagowych i częstości wibracyjne. Jednakże, wszystkie przebadane modele rachunku zaburzeń zawodzą w przypadku modelowania potencjałów energii i zwykle rozbiegają się w limicie dysocjacji. Z drugiej jednak strony, poprawki typu LCCD i LCCSD są bardziej wiarygodne i dają poprawione całkowite i względne energie, a także wynikające z nich profile energetyczne. Mimo że AP1roG-LCCSD daje długości wiązań równowagowych i częstości wibracyjne, które odbiegają bardziej od referencji niż większość poprawek PT2, w znacznym stopniu poprawia wyniki w porównaniu ze standardowymi metodami sprzężonych klastrów (CCSD, BCC oraz LCCSD). Zatem, model AP1roG-LCCSD (w połączeniu z wariacyjną optymalizacją orbitali) pozwala zbliżyć się do dokładności chemicznej w wielu z przebadanych układów zdominowanych przez zarówno statyczne, jak i dynamiczne efekty korelacyjne.

c.8.4 Opis stanów wzbudzonych

Ponieważ AP1roG może być zapisany jako metoda sprzężonych klastrów, możemy tutaj zastosować formalizm równań ruchu (EOM) w celu uzyskania stanów wzbudzonych. W zbiorze publikacji habilitacyjnych zaprezentowano dwa modele do opisu stanów wzbudzonych oparte na funkcji referencyjnej AP1roG. Pierwszy model EOM pozwala na opis tylko i wyłącznie stanów podwójnie wzbudzonych par elektronowych przy użyciu referencyjnej funkcji falowej AP1roG. W drugim modelu uwzględniono również wzbudzenia pojedyncze w założeniu EOM, pozostawiając referencyjną funkcję falową sprzężonych klastrów ograniczoną do wzbudzeń par elektronowych. Niestety, mimo prostoty i niskich kosztów obliczeń ($\mathcal{O}(o^2v^2)$), przybliżenie EOM-pCCD+S (czy EOM-AP1roG+S) łamie konsystencję rozmiarową. Badania numeryczne wskazują jednak, że wprowadzone z tego powodu błędy są rzędu wielkości mniejsze niż energie wzbudzeń i zatem model EOM-pCCD+S jest dobrym punktem startowym do modelowania wzbudzeń pojedynczych.

c.8.5 Modelowanie chemii metali ciężkich

Zaproponowane modele funkcji falowych zostały użyte do opisu stanów podstawowych i wzbudzonych związków zawierających atomy ciężkie. W szczególności, nacisk został położony na molekułę ditlenku uranu, małego bloku budulcowego dużej liczby kompleksów i klastrów zawierających atom uranu. Ta molekuła testowa pozwala na ocenę dokładności modeli opartych na AP1roG w modelowaniu efektów korelacyjnych pochodzących z orbitali $5f$, $6d$ oraz $7s$, a także elektronów trzonowo-walencyjnych. Można zatem sądzić, że zaproponowane modele są obiecującą alternatywą do opisu kompleksów i klastrów zawierających atomy ciężkie.

c.8.6 Implementacja (programowanie)

Wszystkie równania robocze zostały zaprogramowane w pakiecie obliczeniowym HORTON2.0, otwarto-źródłowym pakiecie chemii kwantowej napisanej w języku Python i C++, a także pakiecie obliczeniowym PIERNIK, otwarto-źródłowym pakiecie chemii kwantowej opartym na programie HORTON2.0. W szczególności, zaimplementowane zostały następujące moduły w programach PIERNIK oraz HORTON2.0:

- moduł geminali (zamknięto-powłokowy AP1roG z optymalizacją orbitali i bez optymalizacji)
- moduł dynamicznej energii korelacji (rachunek zaburzeń (Møllera-Plesseta) drugiego rzędu, poprawki na funkcji falowej AP1roG typu PTa oraz PTb)
- moduł splątania kwantowego orbitali (entropia pojedynczego orbitalu oraz wzajemna entropia orbitali dla funkcji falowej typu *seniority-zero*)
- moduł lokalizacji orbitali (lokalizacja Pipeka-Mezeya)
- rozbudowa modułu algebry liniowej (dwu- i cztero-indeksowe transformacje, ogólny tensor kontrakcji oraz inne przekształcenia tensorów)

Program PIERNIK jest zarządzany poprzez interdyscyplinarny zespół deweloperów na UMK w Toruniu. Indywidualne wkłady aplikanta do programu PIERNIK obejmują:

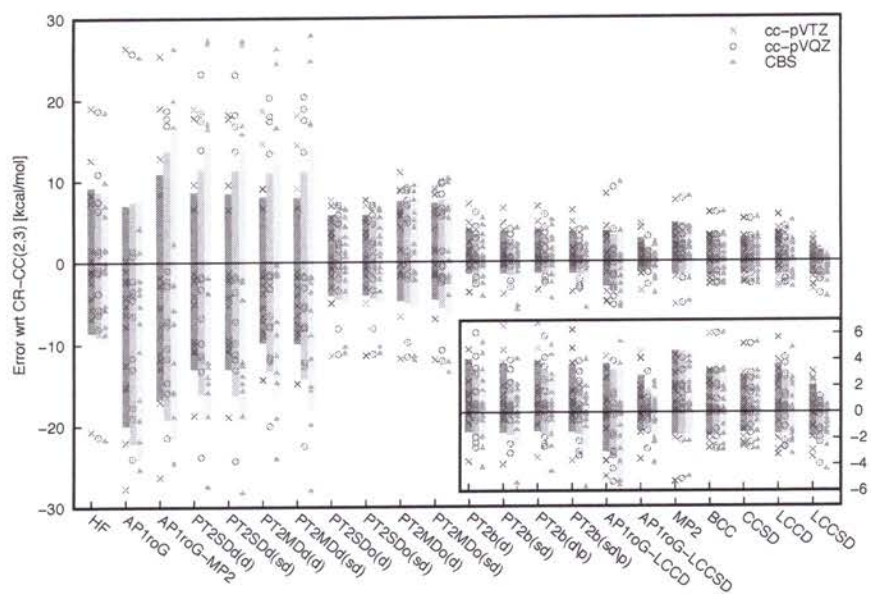
- rozbudowę modułu na dynamiczną energię korelacji (poprawka LCC na funkcjach Hartree-Focka oraz AP1roG, a także metody typu PT2SD i PT2MD)
- moduł EOM, zawierający modele EOM-pCCD i EOM-pCCD+S
- moduł diagonalizacji Davidsona
- moduł zaburzeniowego *solwera* quasi-Newtona (zawierająca DIIS)

Obecnie deweloperzy PIERNIKA pracują nad wydaniem pierwszej wersji kodu (PIERNIK1.0). Po zakończeniu tego procesu, PIERNIK1.0 będzie ogólnodostępny.

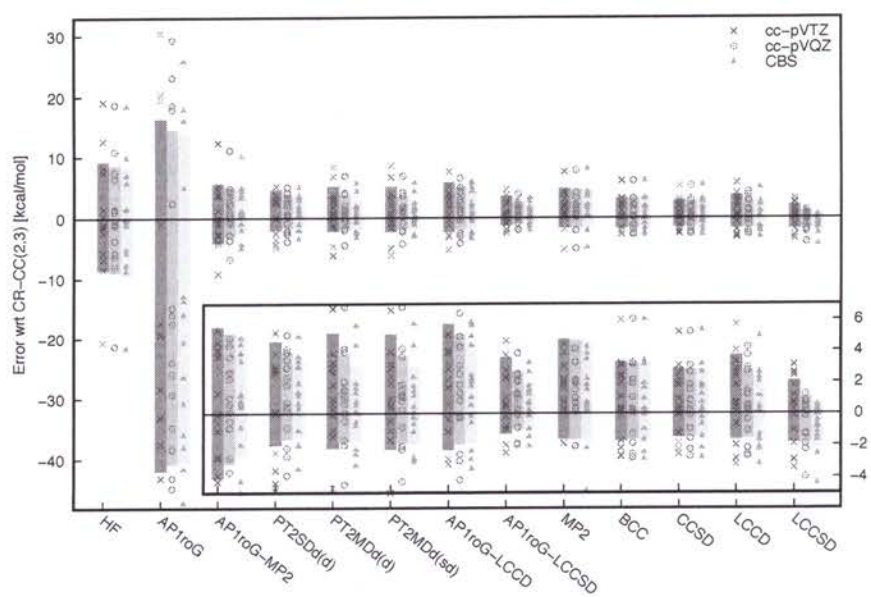
c.8.7 Perspektywa

Wyniki numeryczne będące przedmiotem niniejszej rozprawy habilitacyjnej stanowią przykład dobrej wydajności modelu AP1roG, poprawek na dynamiczną energię korelacji oraz pochodnych energii, takich jak stałe spektroskopowe. Mimo tego, zaobserwowano również, że wariacyjna optymalizacja orbitali w AP1roG przeszacowuje korelacje par orbitali. Pozostaje niejasnym jednak, czy korekcja LCCSD na funkcji falowej zoptymalizowanej pod AP1roG stanowi dobrą referencję oraz czy poradzi sobie z nadkorelacją wprowadzoną w modelu voo-AP1roG. Korelacje pomiędzy parami orbitali dla metody AP1roG-LCCSD można otrzymać z jedno-, dwu-, trzy- i cztero-cząstkowych zredukowanych macierzy odpowiedzi jak pokazano w pracy [H5]. Najważniejsze jest jednak, że analiza korelacji par orbitali pozwoli ocenić, czy poprawka LCCSD daje dokładne i wiarygodne elektronowe funkcje falowe. Ponadto, zaproponowane proste modele dla stanów wzbudzonych nie uwzględniają dynamicznych efektów korelacyjnych i mogą zatem dostarczać niedokładnych widm stanów wzbudzonych dla układów zdominowanych przez dynamiczne efekty korelacyjne. Poprawki na dynamiczną energię korelacji w stanach wzbudzonych mogą zostać uwzględnione stosując formalizm EOM na metodzie LCCSD, dając model EOM-AP1roG-LCCSD. Wydajność modelu EOM-pCCD-LCCSD (EOM-AP1roG-LCCSD) jest obecnie badana i będzie tematem przyszłej pracy.

Katarzyna Bogut



(a) optimized AP1roG natural orbitals



(b) canonical Hartree-Fock orbitals

Rysunek 7: Błędy w AP1roG ze zoptymalizowaną bazą (a) oraz przy użyciu kanonicznych orbitali Hartree-Focka (b). Szare słupki oznaczają błędy standardowe dla każdej bazy.

5 Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Oprócz rozwoju metod do badania struktur elektronowych opartych na parach elektronowych, aplikant zajmuje się również teoretycznym modelowaniem chemii atomów ciężkich oraz ich właściwościami przy użyciu standardowych i niestandardowych metod chemii kwantowej, a także elementów teorii informacji kwantowej w celu jakościowego zrozumienia struktury elektronowej. Poniżej opisane zostaną pokrótce najważniejsze odkrycia.

5.1 Modelowanie chemii atomów ciężkich przy użyciu standardowych i niestandardowych metod do badania struktury elektronowej

Badania aplikanta w tym zakresie dotyczą metod CASSCF/CASPT2 i DMRG oraz ich zastosowań do metali przejściowych i chemii aktywności. Wyniki tych badań służą do oceny dokładności wyników uzyskanych z metod metody DFT.

5.1.1 Ocena dokładności gęstości magnetycznej i magnetycznych właściwości uzyskanych z metody DFT

Systematyczne badanie struktury elektronowej, gęstości magnetycznych oraz właściwości magnetycznych kompleksów irydu typu PNP *pincer* zawierających różne *non-innocent* ligandy takie jak nitryd, azydek oraz nitrozyl zostały przedstawione w pracy [P3]. Jakość i dokładność różnych przybliżonych funkcjonalów gęstości w przewidywaniu gęstości magnetycznych dokonano w oparciu o dystrybucje referencyjnych wartości uzyskanych z metody CASSCF. Przeprowadzona analiza wskazuje na jakościowe różnice w gęstościach magnetycznych uzyskanych z DFT na atomie irydu oraz szkieletie liganda *pincer* w porównaniu z referencyjnymi danymi uzyskanymi z CASSCF, podczas gdy *non-innocent* ligand jest zmieniany z nitrydu, do azydku i do nitrozylu. Te obserwacje odzwierciedlone są w dużych różnicach sprzężenia nadsubtelnego policzonego na atomie irydu. Podsumowując, żaden z testowanych funkcjonalów korelacyjno-wymiennych nie jest w stanie w zadowalający sposób odtworzyć gęstości magnetycznych i właściwości magnetycznych w badanych kompleksach irydu. Podobne trudności zostały zaobserwowane dla kompleksów żelaza zawierających ligandy *non-innocent*. Jednak w przeciwieństwie do wcześniejszych obserwacji, standardowe metody, jak CASSCF, są wystarczające do poprawnego opisu struktury elektronowej rozważanych kompleksów irydu. Badania te podkreślają dużą wagę jaką należy przyłożyć do poprawnej analizy funkcjonalów gęstości w celu zrozumienia ich niepowodzeń i słabości oraz polepszenia istniejących już przybliżeń do funkcjonalów korelacyjno-wymiennych w celu ich dalszych zastosowań do skomplikowanych problemów w chemii metali przejściowych.

Katarzyna Bajart

5.1.2 Oddziaływania typu kation-kation w ditlenkach aktywnoców

Oddziaływania typu kation-kation (ang. cation-cation interaction (CCI)) pomiędzy jonami aktywnoców takimi jak ditlenki uranu [P2] oraz ditlenki neptunu (praca wysłana do *Inorg. Chem.*) W pracy [P2], zaprezentowane zostały standardowe obliczenia DFT dla ditlenku uranu (VI) i ditlenku uranu(V) w środowisku wodnym. Głównym celem tej pracy było uzyskanie wiarygodnej struktury elektronowej dla dwóch oddziałujących ze sobą ditlenków uranu(VI) oraz ditlenku uranu(V), a także mieszanych klastrów złożonych z ditlenku uranu(VI) oraz uranu(V). Teoretyczne badania wyjaśniają wpływ oddziaływań typu CCI na zmiany w strukturze molekularnej oraz zmianach w widmach wibracyjnym i UV-Vis w porównaniu z izolowanymi tlenkami uranu(VI) oraz uranu(V) dla stanów o różnym spinie i ładunku. W szczególności, tworzenie się kompleksów typu CCI o strukturze diamentowej i w kształcie litery T przyczynia się do wprowadzenia asymetrii w strukturze przynajmniej jednego z ditlenków uranu, czego wynikiem jest wydłużenie wewnętrznych wiązań U–O oraz skrócenie terminalnych wiązań U–O. Te zmiany strukturalne wpływają na widma wibracyjne wszystkich badanych klastrów CCI i uniemożliwiają odróżnienie i identyfikację pomiędzy poszczególnymi ditlenkami uranu(VI) i uranu (V) w kompleksach CCI. W przeciwieństwie do widm wibracyjnych, analiza widm elektronowych klastrów CCI jest bardziej użyteczna i dostarcza bezpośrednich informacji o stopniu utlenienia atomu uranu. W szczególności, związki $[(\text{UO}_2)_2]^{4+}$ posiadają podobne charakterystyki widm co sama molekula $[\text{UO}_2]^{2+}$, podczas gdy wzbudzenia elektronowe policzone dla związków $[(\text{UO}_2)_2]^{3+}$ oraz $[(\text{UO}_2)_2]^{2+}$ są zgodne z charakterystycznymi cechami widm elektronowych typu f–f obserwowanymi dla molekuly $[\text{UO}_2]^+$. Wyniki niniejszych badań sugerują, że niemożliwe jest odróżnienie pomiędzy podjednostkami ditlenku uranu(VI) oraz ditlenku uranu(V) w klastrach CCI w oparciu tylko i wyłącznie o widma wibracyjne, ponieważ charakterystyczne właściwości widm nakładają się na siebie bądź też są przesunięte w stosunku do podjednostek ditlenku uranu. Analiza widm wibracyjnych, może jednak być użyta do potwierdzenia, że tworzenie kompleksów CCI miało miejsce i nastąpiły zmiany strukturalne w stosunku do samych podjednostek ditlenku uranu. Spektroskopia elektronowa pozwala jednak na identyfikację stopnia utlenienia atomu uranu obecnego w klastrach CCI i zatem w wiarygodny sposób pozwala na analizę klastrów CCI na ich fragmenty składowe. W kolejnej z publikacji o oddziaływaniach CCI, zbadane zostały dimery ditlenku neptunu(VI) i neptunu(V) w konformacjach w kształcie litery T i diamentowej (praca wysłana do *Inorg. Chem.*) W tej pracy opisane zostały struktury molekularne, efekty solwatacyjne, rola efektów dynamicznej i statycznej energii korelacji oraz wpływ sprzężenia typu spin-orbita na stan podstawowy i nisko położone stany wzbudzone w kompleksach CCI o różnym spinie i ładunku całkowitym. Kluczowym punktem tej pracy było wskazanie skomplikowanego oddziaływania pomiędzy efektami korelacyjnymi i relatywistycznymi w opisie stanu podstawowego i nisko położonych stanów wzbudzonych w klastrach ditlenków neptunu. Stan podstawowy badanych klastrów jest silnie afektowany przez efekty korelacyjne i sprzężenie typu spin-orbita. W szczególności, uwzględnienie dynamicznej energii korelacji w modelu CASPT2 przyczynia się do zmiany stanu podstawowego z kwintetowego do trypletowego. Uwzględnienie oddziaływań typu spin-orbita powoduje mieszanie się stanów trypletowego i kwinteto-

wego w CCI w kształcie litery T, podczas gdy CCI o strukturze diamentowej zawiera wyłącznie stany kwintetowe.

5.1.3 Tajemnicze oddziaływanie pomiędzy molekułą CUO, a macierzą gazów szlachetnych. Perspektywa DMRG.

Przy współpracy z grupą profesora Legeza, przeprowadzone zostały obliczenia struktury elektronowej aktynowców przy użyciu algorytmu DMRG. W pracy [P10] przedstawione zostało pierwsze zastosowanie algorytmu DMRG do chemii aktynowców, gdzie zbadano domniemaną zmianę spinu ze stanu singletowego do trypletowego w molekułą CUO zanurzonej w macierzy gazów szlachetnych (z uwzględnieniem skalaranych efektów relatywistycznych) oraz wyjaśniono tajemnicze oddziaływanie jednostki CUO z gazami szlachetnymi. W szczególności, oddziaływanie molekuły CUO z otaczającymi ją gazami szlachetnymi zostało zbadane pod względem energii kompleksacji i przeanalizowane przy pomocy korelacji między orbitalami. Kompleksacja molekuły CUO poprzez gazy szlachetne obniża pierwszy stan wzbudzony $^3\Phi$ względem stanu $^1\Sigma^+$ w porównaniu z samą molekułą CUO, której stanem podstawowym jest $^1\Sigma^+$. W ogólności, największa energia koordynacji towarzyszy stanowi $^3\Phi$ otoczonemu przez neon i argon. W dodatku, sprzężenie typu spin-orbita obniża różnicę energii pomiędzy stanami CUO w otoczeniu neonu i argonu do 0.02 eV, zatem domniemana zmiana stanu podstawowego może mieć miejsce. Ponadto, najsilniejsze oddziaływanie pomiędzy uranem, a gazami szlachetnymi ma miejsce dla kompleksu CUOAr₄ w stanie trypletowym. Należy podkreślić, że to właśnie w pracy [P10] po raz pierwszy udowodniono przy pomocy badań teoretycznych domniemaną zmianę stanu podstawowego w molekułą CUO z singletowego na trypletowy.

5.1.4 Chemia aktynowców w stanie singletowym z geminali

Numeryczne wyniki przedstawione w pracy [P8] pokazują, że metoda voo-AP1roG jest dokładną, taną obliczeniowo i solidną alternatywą dla wielo-referencyjnych metod chemii kwantowej do studiowania procesów łamania wiązań pojedynczych i wielokrotnych w układach zamknięto-powłokowych. Wyniki te motywują do dalszych testów nad użytecznością metody (voo-)AP1roG do zagadnień związanych z modelowaniem stanu podstawowego aktynowców. Praca [P7] dokumentuje pierwsze zastosowanie metody voo-AP1roG do chemii aktynowców w stanie singletowym. W powyższej pracy jakość i wiarygodność danych uzyskanych z metody AP1roG jest dokonana w oparciu o modelowanie struktury elektronowej stanu podstawowego związków aktynowców i przyrównana do standardowych metod chemii kwantowej. Badania stałych spektroskopowych dla stanu podstawowego (długości wiązań równowagowych oraz częstości wibracyjne) oraz krzywe potencjałów dla tlenków aktynowców (UO₂²⁺ i ThO₂), a także stabilności energetycznej izomerów ThC₂ udowodniły, że metoda voo-AP1roG nadaje się do dokładnego modelowania struktur elektronowych związków zawierających metale ciężkie. W szczególności, metoda AP1roG przewiduje jakościowo poprawne krzywe potencjałów dla dysocjacji UO₂²⁺ i ThO₂, podczas gdy tradycyjne metody chemii kwantowej zawodzą, a jednocześnie wyniki uzyskane z AP1roG są zgodne z CCSD(T), złotym standardem chemii kwantowej. Badanie te

Katarzyna Bajut

podkreślają zawodność tradycyjnych metod wielo-referencyjnych jak CASSCF i sugerują, że przestrzeń aktywna zawierająca 12 orbitali aktywnych jest niezbalansowana względem rozciągania wiązań U–O. Podsumowując, ta pionierska praca nad małymi kompleksami aktywnowców zademonstrowała dobrą wydajność metody AP1roG do opisu (zamknięto-powłokowych) struktur elektronowych związków aktywnowców i motywuje do dalszych badań nad większymi, realistycznymi materiałami zawierającymi aktywnowce. Przewagą metody AP1roG nad standardowymi wielo-referencyjnymi metodami chemii kwantowej jest jej tani koszt obliczeniowy oraz to, że bez trudności może być stosowana do większych układów molekularnych.

5.2 Jakościowa interpretacja elektronowej funkcji falowej przy użyciu elementów teorii splątania kwantowego

Interpretacja oddziaływań pomiędzy orbitalami jest użytecznym konceptem w chemii. Jest ona zwykle używana do zrozumienia procesów chemicznych i mechanizmów reakcji. Niestety, oddziaływanie pomiędzy orbitalami jest zwykle rozumiane przy użyciu jakościowych argumentów, jak na przykład, diagramów orbitali molekularnych, teorii orbitali frontowych, czy też teorii pola ligandów. Aplikant jest zaangażowany w rozwój metod służących do jakościowego opisu oddziaływania orbitali przy użyciu elementów teorii splątania kwantowego. W szczególności, zostało pokazane, że splątanie kwantowe i korelacja orbitali są bardzo użytecznym i intuitywnym narzędziem do pomiaru ilościowego oddziaływania orbitali i zrozumienia struktur elektronowych, a także zmian struktur elektronowych towarzyszących procesom chemicznym. Na przykład, splątanie kwantowe i korelacja orbitali mogą być użyte do wyznaczania rzędów wiązań, identyfikowania stanów przejściowych i głębszego zrozumienia efektów korelacyjnych.

5.2.1 Wyznaczanie rzędów wiązań z wielkości entropowych

Rząd wiązania jest ważnym lokalnym pojęciem służącym do głębszego zrozumienia związków chemicznych i ich procesów. Niestety, jak większość lokalnych pojęć, wiązaniu chemicznemu i rzędowi wiązania nie odpowiada żadna z fizycznych obserwacji i zatem nie mogą być określone z wartości własnej żadnej z metod chemii kwantowej. W pracy [P11] przedstawione zostało w jaki sposób elementy kwantowej teorii informacji mogą być zastosowane do monitorowania chemicznych procesów i wyznaczania rzędów wiązań. Udokumentowane zostało, że jedno- i dwu-orbitalne entropie mogą być użyte do monitorowania pęknięcia i równoważnie tworzenia procesu wiązań chemicznych. Podczas dysocjacji wiązania chemicznego, orbitale wiążące i antywiążące związane z tworzeniem danego wiązania zostają silnie splątane. Zatem, odpowiadające im entropie pojedynczego-orbitalu stopniowo wzrastają gdy atomy zostają oddalone od siebie. Ponadto, analiza splątania kwantowego orbitali pozwala na identyfikację różnych rodzajów wiązań (σ , π , itp.) w wiązaniu wielokrotnym. Rząd wiązania w oparciu o entropię, może być zatem wydedukowany z diagramów na pojedynczą entropię orbitali. Jako badań nad prototypowymi wiązaniem molekularnymi użyto procesów dysocjacji w molekułach dwuatomowych N_2 (potrójny rząd wiązania), F_2 , and CsH (pojedyncze rzędy wiązań), które to są dobrymi przykładami dla

problemów pojedynczo- i wielo-referencyjnych.

Kontynuacją wyżej wymienionych badań była praca [P9], w której pokazano, że splątanie kwantowe i entropia orbitali mogą być również zastosowane do zrozumienia wiązań w molekułach wielo-atomowych. W szczególności, zaproponowane wcześniej pomiary rzędów wiązań w oparciu o entropię orbitali użyte zostały do analizy wiązań zawierających centra węgiel-węgiel, silikon-silikon oraz węgiel-fosfor. Powyższe badania pozwoliły na prawidłową identyfikację rzędów wiązań w prostych wielo-atomowych molekułach jak etan, eten i acetylen oraz potwierdzenie potrójnego rzędu wiązania pomiędzy centrami węgiel-fosfor w molekułach [CP]⁻ i HCP. Zachowanie się fosforu w wyżej wymienionych prototypowych związkach fosfoalkinów przypomina sytuację wiązań w molekułach N₂ oraz C₂H₂. Ponadto, analiza splątania kwantowego orbitali potwierdziła znacznie bardziej skomplikowaną naturę wiązania w molekułach C₂ niż w jej wyżej podstawionych analogach C₂H₆, C₂H₄ i C₂H₂. Rozciąganie wiązania C-C w molekułach C₂ nie prowadzi do stopniowego wzrostu splątania kwantowego i korelacji orbitali, co podkreśla kompleksowość wiązania chemicznego w molekułach dimeru węgla.

5.2.2 Monitorowanie tworzenia się wiązań wzdłuż współrzędnych reakcji

Przedstawiona wcześniej analiza rzędów wiązania oparta na entropii orbitali została również zastosowana do badania procesów tworzenia wiązań w reakcjach katalizy wzdłuż współrzędnych reakcji. Podobnie jak wcześniej, wykorzystano w tym celu splątanie kwantowe i korelację pomiędzy orbitalami molekularnymi do analizy zmian w strukturze elektronowej towarzyszących procesom chemicznym. W szczególności, pokazano w jaki sposób wzajemnie skorelowana para orbitali może posłużyć do monitorowania tworzenia się procesów wiązania [P6] oraz identyfikacji punktów wzdłuż współrzędnej reakcji, podczas gdy wiązania są tworzone i zrywane. Jako przykład posłużyła reakcja kompleksacji niklu z etenem, w której wiązanie pomiędzy metalem a olefiną jest możliwe poprzez wsteczną donację metalu do ligandu. Ta przykładowa reakcja pozwala na monitorowanie roli pomiędzy wiązaniem wstecznym, a donacją typu π wzdłuż współrzędnych reakcji. Wiązanie wsteczne pociąga za sobą donację typu π z etenu do centrum metalu. Podsumowując, przeprowadzone badania potwierdzają znaczącą rolę donacji wstecznej z metalu do ligandu podczas tworzenia się wiązania pomiędzy niklem a etenem.

W kolejnej z prac [P4], badane były mechanizmy wiązania pomiędzy etenem, a atomami niklu oraz palladu używając różnych metod chemii kwantowej (DFT, CASSCF oraz DMRG). W szczególności, badania te skupione były na oddziaływaniu pomiędzy atomem metalu a ligandami bis-etenu w położeniu równoległym i prostopadłym. Wiązania chemiczne w tych strukturalnych izomerach poddane zostały analizie przy użyciu dekompozycji energii oraz splątania kwantowego i korelacji orbitali. Wzajemna informacja par orbitali i pojedyncza entropia orbitali podkreślają fakt, że w orientacji prostopadłej ligandów etenu, kompleks jest stabilizowany poprzez podwójny mechanizm wstecznego wiązania pomiędzy metalem a ligandem. Ponadto, pokazano, że związki niklu z etenem posiadają silniejszy i bardziej kowalencyjny charakter oddziaływania pomiędzy ligandami i centrum metalu niż kompleksy palladu z etenem o podobnej sferze koordynacji.

Katarzyna Bogdan

5.2.3 Automatyczny wybór przestrzeni aktywnych: korelacja i kryterium obsadzenia nieograniczonych orbitali

Standardowe metody wielo-referencyjne często używają takich rozmiarów przestrzeni aktywnych, które są na granicy możliwości właściwego opisu skomplikowanych struktur elektronowych ze względu na dużą liczbę stanów zdegenerowanych, czy quasi-zdegenerowanych, pozbawione są zatem możliwości weryfikacji poprawności użytej przestrzeni aktywnej. Kwestia ta została poruszona w pracy [P1], w której wprowadzono protokół wyboru optymalnej przestrzeni aktywnej w oparciu o algorytm DMRG i wzajemną informację pary orbitali. W szczególności, zaproponowano sposób konstrukcji przestrzeni orbitali aktywnych w oparciu o dystrybucję wzajemnej informacji pary orbitali. Te kryterium wyboru daje optymalne rozmiary przestrzeni aktywnych do właściwego opisu statycznych/niedynamicznych efektów korelacyjnych. Przestrzeń orbitali aktywnych zdefiniowanych w ten sposób powinna zawierać pary orbitali silnie skorelowanych. Startując z (nie do końca uzbieżnionych) referencyjnych obliczeń dla dużej przestrzeni aktywnej, optymalna przestrzeń aktywna może być zdefiniowana poprzez wybór silnie skorelowanych orbitali znajdujących się spośród dużej przestrzeni aktywnej, w ten sposób, aby optymalna przestrzeń aktywna odtwarzała diagramy korelacyjne orbitali z obliczeń referencyjnych. Ta procedura została użyta do wyboru przestrzeni aktywnych w dużych związkach aktywnowców, takich jak $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ i dikationy tlenków aktywnowców, dla których brak jest wielo-referencyjnych obliczeń referencyjnych. Należy podkreślić, że ta procedura wyboru przestrzeni aktywnej ułatwia wybór przestrzeni aktywnych bez wcześniejszej znajomości struktury elektronowej badanej molekuly. Trzeba też zaznaczyć, że referencyjne obliczenia DMRG dla potrzeb wyboru odpowiedniej przestrzeni aktywnej nie muszą być w pełni uzbieżnione, gdyż zwykle po 4–6 przesunięciach (ang. sweeps) w algorytmie DMRG można otrzymać wystarczająco dokładne diagramy orbitali. Ponadto, przy współpracy z grupą profesora Pulaya, zbadana została użyteczność metody nieograniczonych orbitali naturalnych (ang. unrestricted natural orbitals (UNO)) do budowy przestrzeni aktywnych bez wcześniejszej znajomości struktury elektronowej [P5]. Kryterium wyboru optymalnych przestrzeni aktywnych UNO zostało rygorystycznie zbadane używając obliczeń DMRG jako referencji, gdzie obsadzenia orbitali uzyskane z metod UNO-CAS i CASSCF przyrównane są do referencyjnych danych DMRG dla silnie skorelowanych molekuł (F_2 , ozon, NO_2 , polieny, naftalen, azulen, antracen, nitrobenzen, fenoksy, benzyl, o-, m-, and p-benzen, nikiel-acetylen oraz Cr_2). Wyniki niniejszych badań potwierdzają, że kryterium wyboru UNO działa poprawnie dla zbioru przebadanych molekuł.

5.3 Dalszy rozwój kodów do badania struktury elektronowej

Oprócz dotychczas zaprezentowanych modeli na funkcję falową, rozwinięte i zaprogramowane zostały dodatkowe metody oparte na AP1roG w programie obliczeniowym PIERNIK. W szczególności, istniejące modele zostały rozszerzone o:

- korekcję CCS (ang. coupled cluster singles) dla AP1roG/pCCD (pCCD-CCS)
- modele EOM-CCS/CIS, EOM-pCCD-CCS, EOM-LCCSD oraz EOM-pCCD-LCCSD

Katarzyna Bogutka

- moduł liniowej odpowiedzi (ang. linear response) dla EOM-pCCD, EOM-pCCD+S i EOM-pCCD-CCS
- różne całki jedno-elektronowe (w tym całki dla elektrycznego momentu dipolowego)

5.4 Publikacje nie ujęte w cyklu publikacji, powstałe po uzyskaniu stopnia doktora

Szczegółowe dane o moim wkładzie do poniższych publikacji znajdują się w załączonym wykazie prac

- [P1] **K. Boguslawski**, F. Real, P. Tecmer, C. Duperrouzel, A. S. P. Gomes, Ö. Legeza, P. W. Ayers, V. Vallet, *On the multi-reference nature of plutonium oxides: PuO_2^{2+} , PuO_2 , PuO_3 and $PuO_2(OH)_2$* , *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 **2017**, 4317-4329 (**autor korespondencyjny**).
- [P2] P. Tecmer, S. W. Hong, **K. Boguslawski**, *Dissecting the cation-cation interaction between two uranyl units*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 **2016**, 18305-18311.
- [P3] D. Stuart, P. Tecmer, P. W. Ayers, **K. Boguslawski**, *The Effect of Nitrido, Azide, and Nitrosyl Ligands on Magnetization Densities and Magnetic Properties of Iridium PNP Pincer-Type Complexes*, *RSC Adv.* 5 **2015**, 84311-84320 (**autor korespondencyjny**).
- [P4] Y. Zhao, **K. Boguslawski**, P. Tecmer, C. Duperrouzel, G. Barcza, O. Legeza, P. W. Ayers, *Dissecting the bond formation process of d^{10} -metal-ethene complexes with multireference approaches*, *Theor. Chem. Acc.* 134 **2015**, 120 (**autor korespondencyjny**).
- [P5] S. Keller, **K. Boguslawski**, T. Janowski, M. Reiher, P. Pulay, *Selection of active spaces for multiconfigurational wavefunctions*, *J. Chem. Phys.* 142 **2015**, 244104.
- [P6] C. Duperrouzel, P. Tecmer, **K. Boguslawski**, G. Barcza, O. Legeza, P. W. Ayers, *A quantum informational approach for dissecting chemical reactions*, *Chem. Phys. Lett.* 621 **2015**, 160-164 (**autor korespondencyjny**).
- [P7] P. Tecmer, **K. Boguslawski**, P. W. Ayers, "Singlet ground-state actinide chemistry with geminals", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 **2015**, 14427-14436.
- [P8] P. Tecmer, **K. Boguslawski**, P. A. Johnson, P. A. Limacher, M. Chan, T. Verstraelen, P. W. Ayers, "Assessing the accuracy of new geminal-based approaches", *J. Phys. Chem. A* 118 **2014**, 9058-9068.
- [P9] M. Mottet, P. Tecmer, **K. Boguslawski**, O. Legeza, M. Reiher, *Quantum entanglement in carbon-carbon, carbon-phosphorus and silicon-silicon bonds*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 **2014**, 8872-8880 (**autor korespondencyjny**).

Katarzyna Bogusławska

- [P10] P. Tecmer, **K. Boguslawski**, O. Legeza, M. Reiher, *Unraveling the quantum-entanglement effect of noble gas coordination on the spin ground state of CUO*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 **2014**, 719-727 (**autor korespondencyjny**).
- [P11] **K. Boguslawski**, P. Tecmer, G. Barcza, O. Legeza, M. Reiher, *Orbital entanglement in bond-formation processes*, *J. Chem. Theory Comput.* 9 **2013**, 2959-2973.

5.5 Dane bibliometryczne

(Z dniem 19 marca 2018 r.)

Index Hirscha według bazy Web of Science:	14
Liczba cytowań według bazy Web of Science:	516
(bez auto-cytowań)	(390)
Łączna liczba publikacji:	28

Bibliografia

- [1] L. Gagliardi and B. O. Roos, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 893.
- [2] D. Wang, W. F. van Gunsteren and Z. Chai, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 5836–5865.
- [3] R. J. Bartlett and M. Musiał, *Rev. Mod. Phys.*, 2007, **79**, 291–350.
- [4] J. Olsen, P. Jørgensen and J. Simons, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **169**, 463–472.
- [5] C. Clavaguéra-Sarrio, V. Vallet, D. Maynau and C. J. Marsden, *J. Phys. Chem.*, 2004, **121**, 5312–5321.
- [6] P. Tecmer, A. S. P. Gomes, S. Knecht and L. Visscher, *J. Chem. Phys.*, 2014, **141**, 041107.
- [7] B. Roos and P. R. Taylor, *Chem. Phys.*, 1980, **48**, 157–173.
- [8] J. Olsen, B. O. Roos, P. Jørgensen and H. J. A. Jensen, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 2185–2192.
- [9] P.-A. Malmqvist, A. Rendell and B. O. Roos, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 5477–5482.
- [10] S. Matsika, Z. Zhang, S. R. Brozell, J.-P. Blaudeau, Q. Wang and R. M. Pitzer, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 3825–3828.
- [11] D. I. Lyakh, M. Musiał, V. F. Lotrich and J. Bartlett, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 182–243.
- [12] K. Andersson, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej and K. Woliński, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 5483–5488.

- [13] K. Andersson, P.-A. Malmqvist and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 1218–1226.
- [14] B. O. Roos, in *Radiation Induced Molecular Phenomena in Nucleic Acids*, ed. M. K. Shukla and J. Leszczynski, Springer, 2008, pp. 125–156.
- [15] P.-A. Malmqvist, K. Pierloot, A. R. M. Shahi, C. J. Cramer and L. Gagliardi, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 204109.
- [16] L. Gagliardi and B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **331**, 229.
- [17] K. Pierloot and E. van Besien, *J. Phys. Chem.*, 2005, **123**, 204309.
- [18] K. Pierloot, E. van Besien, E. van Lenthe and E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 194311.
- [19] F. Ruipérez, C. Danilo, F. Réal, J.-P. Flament, V. Vallet and U. Wahlgren, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 1420–1428.
- [20] F. Réal, V. Vallet, C. Marian and U. Wahlgren, *J. Phys. Chem.*, 2007, **127**, 214302.
- [21] T. Fleig, H. J. A. Jensen, J. Olsen and L. Visscher, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 104106.
- [22] G. L. Macchia, I. Infante, J. Raab, J. K. Gibson and L. Gagliardi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **48**, 7278.
- [23] S. Spencer, L. Gagliardi, N. C. Handy, A. G. Ioannou, C.-K. Skylaris and A. Willetts, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 1831.
- [24] F. Réal, A. S. P. Gomes, L. Visscher, V. Vallet and E. Eliav, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 12504–12511.
- [25] I. Infante, L. Andrews, X. Wang and L. Gagliardi, *Chem. Eur. J.*, 2010, **43**, 12804–12807.
- [26] B. O. Roos, P.-O. Widmark and L. Gagliardi, *Faraday Discuss.*, 2003, **124**, 57–62.
- [27] L. Gagliardi and B. Roos, *Nature*, 2005, **433**, 848–851.
- [28] P. Tecmer, A. S. P. Gomes, U. Ekström and L. Visscher, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 6249–6259.
- [29] X. Wang, L. Andrews, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, A. P. Gonçalves, C. C. L. Pereira, J. Marçalo, C. Godart, and B. Villeroy, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 8484.
- [30] A. Kovacs and R. J. M. Konings, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **115**, 6646–6656.
- [31] T. Yang, R. Tyagi, Z. Zhang and R. M. Pitzer, *Mol. Phys.*, 2009, **107**, 1193–1195.

Ketayan Bayu

- [32] P. Pogány, A. Kovács, Z. Varga, F. M. Bickelhaupt and J. Rudy, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 747.
- [33] S. R. White, *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69**, 2863–2866.
- [34] G. K.-L. Chan and S. Sharma, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2011, **62**, 465–481.
- [35] K. H. Marti and M. Reiher, *Z. Phys. Chem.*, 2010, **224**, 583–599.
- [36] O. Legeza, R. Noack, J. Sólyom and L. Tincani, in *Computational Many-Particle Physics*, ed. H. Fehske, R. Schneider and A. Weiße, Springer, Berlin/Heidelberg, 2008, vol. 739, pp. 653–664.
- [37] S. R. White and R. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 4127–4130.
- [38] S. Wouters and D. Van Neck, *Eur. Phys. J. D*, 2014, **68**, 272.
- [39] J. Hachmann, W. Cardoen and G. Chan, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 141101.
- [40] K. H. Marti, I. M. Ondik, G. Moritz and M. Reiher, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 014104.
- [41] Y. Kurashige and T. Yanai, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 234114.
- [42] K. Boguslawski, K. H. Marti, O. Legeza and M. Reiher, *J. Chem. Theory Comput.*, 2012, **8**, 1970–1982.
- [43] K. Boguslawski, P. Tecmer, O. Legeza and M. Reiher, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 3129–3135.
- [44] Y. Kurashige, G. K.-L. Chan and T. Yanai, *Nature Chem.*, 2013, **5**, 660–666.
- [45] S. Wouters, P. A. Limacher, D. Van Neck and P. W. Ayers, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 134110.
- [46] S. Wouters, W. Poelmans, P. W. Ayers and D. V. Neck, *Comput. Phys. Commu.*, 2014, **185**, 1501–1514.
- [47] P. Tecmer, K. Boguslawski, O. Legeza and M. Reiher, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 719–727.
- [48] P. R. Surjan, in *Correlation and Localization*, Springer, 1999, pp. 63–88.
- [49] W. Kutzelnigg, *Theoret. Chim. Acta*, 1965, **3**, 241–253.
- [50] R. McWeeny and B. T. Sutcliffe, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1963, **273**, 103–116.
- [51] P. Cassam-Chenaï, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 194109.
- [52] P. A. Limacher, P. W. Ayers, P. A. Johnson, S. De Baerdemacker, D. Van Neck and P. Bultinck, *J. Chem. Theory Comput.*, 2013, **9**, 1394–1401.
- [53] V. A. Rassolov, F. Xu and S. Garashchuk, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 10385–10394.

Katarzyna Bogusławska

- [54] P. R. Surján, A. Szabados, P. Jeszenszki and T. Zoboki, *J. Math. Chem.*, 2012, **50**, 534–551.
- [55] T. Zoboki, A. Szabados and P. R. Surjan, *J. Chem. Theory Comput.*, 2013, **9**, 2602–2608.
- [56] K. Pernal, *J. Chem. Theory Comput.*, 2014, **10**, 4332–4341.
- [57] P. Jeszenszki, P. R. Nagy, T. Zoboki, Á. Szabados and P. R. Surján, *Int. J. Quantum Chem.*, 2014, **114**, 1048–1052.
- [58] E. Pastorczak and K. Pernal, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 8622–8626.
- [59] A. J. Coleman, *J. Math. Phys.*, 1965, **6**, 1425–1431.
- [60] A. J. Coleman, *Int. J. Quantum Chem.*, 1997, **63**, 23–30.
- [61] E. Neuscamman, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **109**, 203001.
- [62] C. A. Jiménez-Hoyos, T. M. Henderson, T. Tsuchimochi and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 164109.
- [63] S. Bratoz and P. Durand, *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 2670–2679.
- [64] D. M. Silver, *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, 5108–5116.
- [65] D. M. Silver, *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**, 299–303.
- [66] G. Náray-Szabó, *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**, 1775–1776.
- [67] G. Náray-Szabó, *Int. J. Quantum Chem.*, 1975, **9**, 9–21.
- [68] P. R. Surján, *Phys. Rev. A*, 1984, **30**, 43–50.
- [69] P. R. Surján, *Phys. Rev. A*, 1985, **32**, 748–755.
- [70] P. R. Surján, *Int. J. Quantum Chem.*, 1994, **52**, 563–574.
- [71] P. R. Surján, *Int. J. Quantum Chem.*, 1995, **55**, 109–116.
- [72] E. Rosta and P. R. Surján, *Int. J. Quantum Chem.*, 2000, **80**, 96–104.
- [73] E. Rosta and P. R. Surján, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 878–889.
- [74] A. C. Hurley, J. Lennard-Jones and J. A. Pople, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1953, **220**, 446–455.
- [75] W. A. Goddard and A. Amos, *Chem. Phys. Lett.*, 1972, **13**, 30–35.
- [76] W. A. Goddard, T. H. Dunning Jr., W. J. Hunt and P. J. Hay, *Acc. Chem. Res.*, 1973, **6**, 368–376.
- [77] D. W. Small, K. V. Lawler and M. Head-Gordon, *J. Chem. Theory Comput.*, 2014, **10**, 2027–2040.

Károlyi Boglárka

- [78] K. V. Lawler, G. J. O. Beran and M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 024107.
- [79] T. M. Henderson, G. E. Scuseria, J. Dukelsky, A. Signoracci and T. Duguet, *Phys. Rev. C*, 2014, **89**, 054305.
- [80] P. R. Surján, A. Szabados, P. Jeszenszki and T. Zoboki, *J. Math. Chem.*, 2012, **50**, 534–551.
- [81] V. A. Rassolov, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 5978–5987.
- [82] P. Tecmer, K. Boguslawski, P. A. Limacher, P. A. Johnson, M. Chan, T. Verstraelen and P. W. Ayers, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 9058–9068.
- [83] T. Helgaker, P. Jørgensen and J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley, Chichester, 2000.
- [84] J. Pian and C. S. Sharma, *J. Phys. A: Math. Gen.*, 1981, **14**, 1261–1270.
- [85] B. Levy and G. Berthier, *Int. J. Quantum Chem.*, 1968, **11**, 307–319.
- [86] T. C. Chang and W. H. E. Schwarz, *Theor. Chim. Acta*, 1977, **44**, 45–59.
- [87] L. Bytautas, T. M. Henderson, C. A. Jiménez-Hoyos, J. K. Ellis and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 044119.
- [88] P. A. Limacher, T. D. Kim, P. W. Ayers, P. A. Johnson, S. De Baerdemacker, D. Van Neck and P. Bultinck, *Mol. Phys.*, 2014, **112**, 853–862.
- [89] T. Stein, T. M. Henderson and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 214113.
- [90] J. Hachmann, W. Cardoen and G. K.-L. Chan, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 144101.
- [91] T. Tsuchimochi and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 121102.
- [92] L. Stella, C. Attaccalite, S. Sorella and A. Rubio, *Phys. Rev. B*, 2011, **84**, 245117.
- [93] N. Lin, C. A. Marianetti, A. J. Millis and D. R. Reichman, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **106**, 096402.
- [94] K. Bhaskaran-Nair, O. Demel and J. Pittner, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 184105.
- [95] D. W. Whitman and B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 6473–6474.
- [96] F. A. Evangelista, E. Prochnow, J. Gauss and H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 074107.

Katarzyna Bgule

- [97] E. Prochnow, F. A. Evangelista, H. F. Schaefer III, W. D. Allen and J. Gauss, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 064109.
- [98] J. Rissler, R. M. Noack and S. R. White, *Chem. Phys.*, 2006, **323**, 519–531.
- [99] G. Barcza, O. Legeza, K. H. Marti and M. Reiher, *Phys. Rev. A*, 2011, **83**, 012508.
- [100] Generalized Correlation Functions and Entanglement Patterns, 2013.
- [101] K. Boguslawski, P. Tecmer, G. Barcza, O. Legeza and M. Reiher, *J. Chem. Theory Comput.*, 2013, **9**, 2959–2973.
- [102] S. Szalay, M. Pfeffer, V. Murg, G. Barcza, F. Verstraete, R. Schneider and Ö. Legeza, *Int. J. Quantum Chem.*, 2015, –.
- [103] G. Barcza, R. Noack, J. Sólyom and Ö. Legeza, *Phys. Rev. B*, 2014, **92**, 125140.
- [104] M. Mottet, P. Tecmer, K. Boguslawski, O. Legeza and M. Reiher, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 8872–8880.
- [105] T. Szilvasi, G. Barcza, O. Legeza and J. Sólyom, *arXiv*, 2015, **X**, 1509.04241.
- [106] K. Boguslawski and M. Reiher, *The Chemical Bond: Chemical Bonding Across the Periodic Table*, 2014, 219–252.
- [107] L. Freitag, S. Knecht, S. F. Keller, M. G. Delcey, F. Aquilante, T. B. Pedersen, R. Lindh, M. Reiher and L. Gonzalez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 13769–13769.
- [108] P. Tecmer, K. Boguslawski and P. W. Ayers, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 14427–14436.
- [109] Y. Zhao, K. Boguslawski, P. Tecmer, C. Duperrouzel, G. Barcza, Ö. Legeza and P. W. Ayers, *Theor. Chem. Acc.*, 2015, **134**, 120.
- [110] V. Murg, F. Verstraete, R. Schneider, P. R. Nagy and Ö. Legeza, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, **11**, 1027–1036.
- [111] E. Fertitta, B. Paulus, G. Barcza and Ö. Legeza, *Phys. Rev. B*, 2014, **90**, 245129.
- [112] C. Duperrouzel, P. Tecmer, K. Boguslawski, G. Barcza, O. Legeza and P. W. Ayers, *Chem. Phys. Lett.*, 2015, **621**, 160–164.
- [113] S. Keller, K. Boguslawski, T. Janowski, M. Reiher and P. Pulay, *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 244104.
- [114] C. J. Stein and M. Reiher, *J. Chem. Theory Comput.*, 2016, **12**, 1760–1771.
- [115] Ö. Legeza and J. Sólyom, *Phys. Rev. B*, 2003, **68**, 195116.
- [116] Ö. Legeza and J. Sólyom, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **96**, 4–7.

Károly Boguslawski

- [117] F. Weinhold and E. B. Wilson Jr., *J. Chem. Phys.*, 1967, **46**, 2752–2758.
- [118] E. H. Lieb and F. Y. Wu, *Phys. Rev. Lett.*, 1968, **20**, 1445–1448.
- [119] P. Limacher, P. Ayers, P. Johnson, S. De Baerdemacker, D. Van Neck and P. Bultinck, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 5061–5065.
- [120] Z. Tóth, P. R. Nagy, P. Jeszenszki and A. Szabados, *Theor. Chem. Acc.*, 2015, **134**, 100.
- [121] A. J. Garza, I. W. Bulik, T. M. Henderson and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 044109.
- [122] A. J. Garza, I. W. Bulik, T. M. Henderson and G. E. Scuseria, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 22412–22422.
- [123] P. Pulay, *Int. J. Quantum Chem.*, 2011, **111**, 3273–3279.
- [124] I. Shavitt and R. J. Bartlett, *Many-Body Methods in Chemistry and Physics: MBPT and Coupled-Cluster Theory*, Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
- [125] K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, 262–277.
- [126] K. A. Peterson, R. A. Kendall and T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 9790–9805.
- [127] K. A. Peterson and T. H. Dunning, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 1997, **400**, 93–117.
- [128] J. F. Stanton and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 7029–7039.
- [129] J. Jankowski, K. Kowalski and P. Jankowski, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **222**, 608–614.
- [130] T. M. Henderson, I. W. Bulik, T. Stein and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 2014, **141**, 244104.
- [131] J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 135–149.
- [132] B. Hudson and B. Kohler, *Chem. Phys. Lett.*, 1972, **14**, 299–304.
- [133] K. Schulten, I. Ohmine and M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**, 4422–4441.
- [134] R. J. Cave and E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, 1987, **91**, 4481–4490.
- [135] P. Tavan and K. Schulten, *Phys. Rev. B*, 1987, **36**, 4337–4358.
- [136] R. J. Cave and E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, 1988, **92**, 614–620.
- [137] W. J. Buma, B. E. Kohler and K. Song, *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**, 6367–6376.
- [138] G. Orlandi, F. Zerbetto and M. Z. Zgierski, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 867–891.

Katarzyna Bogatek

- [139] L. Serrano-Andres, M. Merchan, I. Nebot-Gil, R. Lindh and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 3151–3162.
- [140] L. Serrano-Andres, R. Lindh, B. O. Roos and M. Merchan, *J. Chem. Phys.*, 1993, **97**, 9360–9368.
- [141] R. P. Krawczyk, K. Malsch, G. Hohlneicher, R. C. Gillen and W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **320**, 535–541.
- [142] C.-P. Hsu, S. Hirata and M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 451–458.
- [143] K. B. Wiberg, A. E. de Oliveira, and G. Trucks, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 4192–4199.
- [144] J. H. Starcke, M. Wormit, J. Schirmer and A. Dreuw, *Chem. Phys.*, 2006, **329**, 39–49.
- [145] R. L. Christensen, M. G. I. Galinato, E. F. Chu, J. N. Howard, R. D. Broene and H. A. Frank, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 12629–12636.
- [146] Y. Kurashige, H. Nakano, Y. Nakao and K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **400**, 425–429.
- [147] K. Nakayama, H. Nakano and K. Hirao, *Int. J. Quantum Chem.*, 1998, **66**, 157–175.
- [148] W. Hu and G. K.-L. Chan, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, **11**, 3000–3009.
- [149] B. E. Kohler, *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**, 2788–2792.
- [150] M. Reiher and A. Wolf, *Relativistic Quantum Chemistry. The Fundamental Theory of Molecular Science*, Wiley, 2009.
- [151] R. G. Denning, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 4125–4143.
- [152] V. Vallet, U. Wahlgren and I. Grenthe, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **115**, 12373–12380.
- [153] R. G. Denning, *Struct. Bonding*, 1992, **79**, 215–276.
- [154] W. A. de Jong, L. Visscher and W. C. Nieuwpoort, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 1999, **458**, 41.
- [155] P. Tecmer, N. Govind, K. Kowalski, W. A. de Jong. and L. Visscher, *J. Chem. Phys.*, 2013, **xx**, xx.
- [156] Z. Zhang and R. M. Pitzer, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 6880.
- [157] P. Tecmer, R. Bast, K. Ruud and L. Visscher, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 7397–7404.

Katayun Boyatkh