

## 1 Imię i nazwisko

Paweł Tecmer

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

2009–2012	doktor nauk ścisłych, Wydział Nauk Ścisłych, Vrije University Amsterdam, Amsterdam, Holandia; tytuł pracy: <i>Towards reliable modeling of excited states of uranium compounds</i> ; promotor pracy: Prof. dr Lucas Visscher; data obrony: 02.10.2012
2008–2009	magister chemii (chemia ogólna), Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Toruń, Polska; tytuł pracy: <i>Bazy atomowe dla pierwiastków zamkniętopowłokowych w dwukomponentowej metodzie IOTC</i> ; promotor pracy: Prof. dr hab. Maria Barysz; data obrony: 20.05.2008
2005–2008	licencjat (chemometria—chemia z elementami informatyki stosowanej), Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Toruń, Polska; data obrony: 30.06.2006

## 3 Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

03/2017–nadal	Adiunkt naukowy, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Polska
---------------	--

04/2016–02/2017	Asystent naukowy, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Polska
01/2016–03/2016	Badacz/Profesor Wizytujący, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Polska
07/2013–12/2015	Postdoctoral Fellow, Department of Chemistry and Chemical Biology, McMaster University, Kanada
07/2012–06/2013	Postdoctoral Fellow, Laboratory of Physical Chemistry, ETH Zurich, Szwajcaria

**(a) Tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego**

Cykl publikacji:

“Dokładny i tani opis efektów korelacji elektronowej za pomocą standardowych i nie-standardowych metod struktury elektronowej z zastosowaniem do chemii atomów ciężkich”

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

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

[H1] **P. Tecmer** and C. E. González-Espinoza “*Electron correlation effects of the ThO and ThS molecules in the spinor basis. A relativistic coupled cluster study of ground and excited states properties*”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 **2018**, 23424–23432 (**corresponding author**).

Mój szacunkowy wkład do publikacji: 95%

[H2] K. Boguslawski, F. Réal, **P. Tecmer**, C. Duperrouzel, A. S. P. Gomes, Ö. Legeza, P. W. Ayers, and V. Vallet “*On the multi-reference nature of plutonium oxides: PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, PuO<sub>2</sub>, PuO<sub>3</sub>, and PuO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>*”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 **2017**, 4317–4329.

Mój szacunkowy wkład do publikacji: 20%

[H3] **P. Tecmer**, S. W. Hong, and K. Boguslawski “*Dissecting the Cation-Cation Interaction between Two Uranyl Units*”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 **2016**, 18305–18311 (**corresponding author**).

Mój szacunkowy wkład do publikacji: 80%

[H4] **P. Tecmer**, K. Boguslawski, and P. W. Ayers “*Singlet Ground State Actinide Chemistry with Geminals*”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 **2015**, 14427–14436 .

Mój szacunkowy wkład do publikacji: 90%

[H5] C. Duperrouzel, **P. Tecmer**, K. Boguslawski, G. Barcza, Ö. Legeza, and P. W. Ayers “*A Quantum Informational Approach for Dissecting Chemical Reactions*”, *Chem. Phys. Lett.* 621 **2015**, 160–164 (**corresponding author**).

Mój szacunkowy wkład do publikacji: 40%

Pawel Tecmer

- [H6] **P. Tecmer**, A. S. P. Gomes, S. Knecht, and L. Visscher “*Communication: Relativistic Fock-Space Coupled Cluster Study of Small Building Blocks of Larger Uranium Complexes*”, *J. Chem. Phys.* 141 **2014**, 041107 (**corresponding author**).  
Mój szacunkowy wkład do publikacji: 90%
- [H7] M. Mottet, **P. Tecmer**, K. Boguslawski, Ö. Legeza, and M. Reiher “*Quantum Entanglement in Carbon-Carbon, Carbon-Phosphorus, and Silicon-Silicon Bonds*”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 **2014**, 8872–8880 (**corresponding author**).  
Mój szacunkowy wkład do publikacji: 30%
- [H8] **P. Tecmer**, K. Boguslawski, Ö. Legeza, and M. Reiher “*Unravelling the Quantum-Entanglement Effect of Noble Gas Coordination on the spin Ground State of CUO*”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 **2014**, 719–727 (**corresponding author**).  
Mój szacunkowy wkład do publikacji: 80%
- [H9] K. Boguslawski, **P. Tecmer**, G. Barcza, Ö. Legeza, and M. Reiher “*Orbital Entanglement in Bond-Formation Processes*”, *J. Chem. Theory Comput.* 9 **2013**, 2959–2973.  
Mój szacunkowy wkład do publikacji: 30%
- [H10] K. Boguslawski, **P. Tecmer**, Ö. Legeza, and M. Reiher “*Entanglement Measures for Single- and Multi-reference Correlation Effects*”, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 **2012**, 3129–3135.  
Mój szacunkowy wkład do publikacji: 40%

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

### c.1 Wprowadzenie i motywacja

Szczegółowe zrozumienie najmniejszych bloków budulcowych materii jakimi są atomy i molekuly ma kluczowe znaczenie w wielu dziedzinach fizyki, chemii, biologii i inżynierii materiałowej. Jednym ze sposobów osiągnięcia tego celu jest wykorzystanie kwantowo-mechanicznego opisu ich struktur elektronowych z uwzględnieniem korelacji elektronowej. Dokładne rozwiązanie elektronowego równania Schrödingera<sup>1</sup> z uwzględnieniem wszystkich rodzajów korelacji elektronowej w danej bazie (pracując w przybliżeniu Borna–Oppenheimera<sup>2</sup>) można uzyskać z metody pełnej konfiguracji interakcji (FCI, ang. Full Configuration Interaction). To podejście skaluje się jednak wykładniczo wraz ze wzrostem liczby elektronów i ilości funkcji bazowych, zatem jego stosowalność jest ograniczona do małych modelowych układów. W celu modelowania większych, bardziej realistycznych molekuł i klastrów rozwinięto szereg przybliżonych metod korelacji elektronowej. Ogólnie, te przybliżone metody można zgrupować w dwie kategorie: jedną, która opiera się na gęstości elektronowej zwanej teorią funkcjonalu gęstości (DFT, ang. Density Functional Theory) oraz drugą, w której używa się przybliżonej  $N$ -elektronowej funkcji falowej. Ponadto, aby stosować te metody do

Paweł Tecmer

problemów chemii atomów ciężkich, tzn., atomów i molekuł o dużej liczbie atomowej, musimy wbudować efekty relatywistyczne do elektronowego równania Schrödingera, co powoduje dodatkowe trudności obliczeniowe w stosunku do samego problemu korelacji elektronowej. Zatem głównym celem rozwoju metod do badania struktur elektronowych jest znalezienie obliczeniowo taniego modelu, który umożliwi uwzględnić efekty korelacyjne i relatywistyczne i nadal będzie dostarczał wiarygodnych wyników.

### c.2 Efekty relatywistyczne

Z punktu widzenia teoretycznego najbardziej poprawne jest uwzględnienie efektów relatywistycznych w atomach, molekułach i klastrach w ramach relatywistycznej mechaniki kwantowej Diraca,<sup>3-5</sup> mianowicie równania Diraca, w którym to zarówno hamiltonian jak i funkcja falowa mają postać cztero-komponentową,

$$\begin{pmatrix} \hat{V}\hat{I}_2 & c\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} \\ c\hat{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} & (\hat{V} - 2c^2)\hat{I}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi^L(\mathbf{r}) \\ \psi^S(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} \psi^L(\mathbf{r}) \\ \psi^S(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (1)$$

W powyższym równaniu  $c$  oznacza prędkość światła,  $\hat{\mathbf{p}} = (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$  to operator momentu pędu,  $\hat{V}$  to potencjał Kulombowski (oddziaływanie elektron-jądro),  $\epsilon = E - c^2$  to przeskalowana energia Diraca oraz

$$\hat{\alpha}_i = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_i \\ \hat{\sigma}_i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\beta} = \begin{pmatrix} \hat{I}_2 & 0 \\ 0 & -\hat{I}_2 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

gdzie  $\hat{I}_2$  to dwu-wymiarowe macierze diagonalne, a  $\hat{\sigma}_i$  to dwu-wymiarowe macierze Pauliego w postaci

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Powyższe dwu-komponentowe funkcje falowe nazywane są odpowiednio dużą  $\psi^L(\mathbf{r})$  i małą  $\psi^S(\mathbf{r})$  składową. Te nazewnictwo wynika z faktu, że dla rozwiązań elektronowych duża składowa ma większą normę niż mała składowa.<sup>6-8</sup> Równanie Diraca opisuje zarówno elektrony, jak i pozytrony oraz w sposób naturalny uwzględnia spin wewnątrz macierzy  $\hat{\sigma}$ . Należy zauważyć, że w przypadku nierelatywistycznej mechaniki kwantowej, obecność spinu jest postulowana dopiero *a posteriori*. W cztero-komponentowym formalizmie Diraca, skalarne efekty relatywistyczne i magnetyczne (takie jak oddziaływania typu spin-orbita i spin-inne-orbita) są uwzględnione w sposób konsystentny. Punktem startowym w relatywistycznej chemii kwantowej jest cztero-komponentowy hamiltonian Dirac-Kulomba-Breita (w przybliżeniu Borna-Oppenheimera),

$$\hat{H}^{\text{DCB}} = \sum_A \sum_i \left[ c(\hat{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}})_i + \hat{\beta}_i c^2 + \hat{V}_{iA} \right] + \sum_{i < j} \left[ \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \hat{O}(i, j)^{\text{Breit}} \right] + \sum_{A < B} \hat{V}_{AB}, \quad (4)$$

gdzie  $A$  i  $B$  oznaczają jądra, a  $i$  i  $j$  elektrony,  $\hat{V}_{iA}$  to oddziaływanie jądro-elektron,  $\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$  oznacza człon Kulombowski,  $\hat{V}_{AB}$  to standardowe oddziaływanie pomiędzy

Rafał Tecmer

jądrami oraz

$$\hat{O}(i, j)^{\text{Breit}} = -\frac{c\hat{\alpha}_i \cdot c\hat{\alpha}_j}{2c^2r_{ij}} - \frac{(c\hat{\alpha}_i\mathbf{r}_{ij}) \cdot (c\hat{\alpha}_j\mathbf{r}_{ij})}{2c^2r_{ij}^3}. \quad (5)$$

W dodatku do oddziaływań typu ładunek–ładunek obecnych w członie Kulombowskim, operator Breita uwzględnia również oddziaływania typu prąd–prąd.<sup>9</sup> W praktycznych zastosowaniach metod cztero-komponentowych dwu-elektronowy człon w hamiltonianie Diraca–Kulomba–Breita poddaje się dalszym uproszczeniom. Powszechną praktyką jest zatrzymanie tylko pierwszego członu w równaniu (5), co prowadzi do tzw. hamiltonianu Diraca–Kulomba–Gaunta. Jednakże, w większości zastosowań metod cztero-komponentowych człon Breita jest całkowicie pomijany, co skutkuje hamiltonianem Diraca–Kulomba.

Jeszcze bardziej popularnym, a zarazem obliczeniowo korzystnym podejściem jest uwzględnienie tylko i wyłącznie skalarnych efektów relatywistycznych,<sup>10</sup> w ramach relatywistycznych przybliżeń potencjału rdzenia (ECP, ang. effective core potential)<sup>11</sup> albo jednej z metod dwu-komponentowych.<sup>12–15</sup> W pierwszym przypadku rdzeń struktury elektronowej przybliża się relatywistycznym potencjałem, który odwzorowuje kontrakcję powłok rdzenia  $s$  i  $p$ , a część walencyjną traktuje się w sposób bezpośredni z uwzględnieniem poziomów energetycznych odpowiednich dla oryginalnego (bezsピンowego) hamiltonianu Diraca–Kulomba. W drugim przypadku wszystkie elektrony są uwzględniane bezpośrednio po zmodyfikowaniu członów jedno-elektronowych w hamiltonianie Schrödinger w taki sposób, aby odpowiadały one poziomom energetycznym bezspinowego hamiltonianu Diraca–Kulomba.<sup>15</sup> Zaletą uwzględniania jedynie skalarnych efektów relatywistycznych w hamiltonianie jest ich prosta jedno-komponentowa forma, co pozwala na ich implementację w standardowych (jedno-komponentowych) programach chemii kwantowej. Gdy potrzeba, oddziaływanie spin–orbita może być dodane *a posteriori* do skalarnego hamiltonianu relatywistycznego.<sup>7</sup>

### c.3 Efekty korelacji elektronowej i właściwości molekularne

Efekty korelacji elektronowej wnoszą zwykle wkład na poziomie 1% całkowitej energii elektronowej układu (molekuły). Jednakże ich udział jest niezbędny do dokładnego i wiarygodnego opisu struktury elektronowej atomów, molekuł i klastrów, a także ich właściwości. Patrząc na efekty korelacji elektronowej w sposób jakościowy można powiedzieć, że opisują one oddziaływania elektronowe<sup>16</sup> wychodzące poza model pola uśrednionego. Mimo że dokładny podział efektów korelacji elektronowej na indywidualne udziały nie jest w pełni możliwy, można je zgrupować w trzy kategorie: dynamiczne, niedynamiczne i statyczne. Mimo braku unikatowej definicji i podziału efektów niedynamicznych, statycznych i dynamicznych, za dynamiczne efekty korelacyjne uważa się tę część odpowiedzialną za utrzymanie elektronów z dala od siebie oraz pochodzących z dużej liczby konfiguracji elektronowych, tzn., wyznaczników Slatera czy też liniowej kombinacji o zaadoptowanej symetrii, o małych (bezwzględnych) współczynnikach rozwinięcia funkcji falowej, podczas gdy statyczne i niedynamiczne efekty korelacyjne pochodzą od małej ilości wyznaczników o dużych wagach w rozwinięciu funkcji falowej i są odpowiedzialne za quasi degenerację orbitali.<sup>17–19</sup> W szczególności, statyczne efekty korelacyjne obejmują zbiór wyznaczników odpowiedzialny za utrzymanie właściwej symetrii spinowej i ich oddziaływań, podczas gdy

Paweł Tecmeyer

niedynamiczne efekty korelacyjne umożliwiają poprawny opis rozdziału molekuly na jej fragmenty.<sup>18,19</sup> Dokładny opis wszystkich dynamicznych, niedynamicznych i statycznych efektów korelacji elektronowej jest uwzględniony w metodzie FCI.<sup>20</sup>

### c.3.1 Ocena efektów korelacji elektronowej

W celu prowadzenia badań nad większymi i realistycznymi, a zarazem bardziej interesującymi układami dokładna funkcja falowa FCI musi zostać przybliżona przez daną jedno- lub wielo-referencyjną metodę chemii kwantowej. Podczas gdy jedno-referencyjne metody takie jak na przykład, teoria perturbacji Møllera–Plesseta lub też metoda sprzężonych klastrów (CC, ang. coupled cluster) są w stanie dobrze opisać znaczną część dynamicznej energii korelacji,<sup>19</sup> brakującą część niedynamicznej i statycznej korelacji opisuje się przy użyciu obliczeniowo kosztownych metod wielo-referencyjnych.<sup>21,22</sup> Zatem dokonując wyboru jednej z metod korelacyjnych trzeba z góry posiadać wiedzę o rodzaju efektów dynamicznych, niedynamicznych i statycznych występujących w układzie. Oczywiście wybór danej metody będzie decydował o wiarygodności uzyskanych wyników.

W chwili obecnej dostępnych jest wiele narzędzi diagnostycznych umożliwiających analizę wielo-referencyjności układów molekularnych mających na celu ocenę przydatności i wiarygodności wyników uzyskanych z przybliżonych metod jedno-wyznacznikowych. Dla przykładu, jeśli wagi bezwzględne lub podniesione do kwadratu referencyjnej konfiguracji elektronowej (współczynnik  $|C_0|$ ) uzyskany z funkcji falowej typu CI znajdują się powyżej określonego progu ( $|C_0| > 0.95$  lub  $C_0^2 > 0.90$ ), struktura elektronowa układu uważana jest za jedno-referencyjną.<sup>23</sup> Należy przy tym nadmienić, że waga wiodącej konfiguracji elektronowej może być uważana za wiarygodną jedynie wtedy, gdy zastosowana przybliżona metoda typu CI, jak na przykład CASSCF (ang. complete-active-space self-consistent-field) zawiera wszystkie niezbędne konfiguracje elektronowe w przestrzeni aktywnej. Alternatywną miarą wielo-referencyjności układu jest diagnostyka normy Euklidesowej amplitud  $t_1$  w metodzie sprzężonych klastrów zaproponowana przez Lee *at al.*<sup>23–25</sup> i oznaczana zwykle jako diagnostyka  $T_1$ . Udowodniono, że jedno-referencyjna metoda CC może być uważana za wiarygodną jedynie, gdy diagnostyka  $T_1$  jest mniejsza niż wartość 0.02 dla układów z grupy głównej układu okresowego<sup>23,24,26</sup> oraz 0.05 dla związków metali przejściowych<sup>27</sup> i aktywnych.<sup>28,29</sup>

### c.3.2 Nowe spojrzenie na efekty korelacyjne

Z racji tego, że efekty korelacji elektronowej są wynikiem oddziaływań pomiędzy elektronami zajmującymi specyficzne orbitale użyte przy budowie wyznacznika Slatera, intuicyjnym sposobem badania efektów korelacji elektronowej wydawałoby się mierzyć oddziaływania pomiędzy parami orbitali bądź też oddziaływania danego orbitalu z całą resztą pozostałych orbitali wbudowanych w funkcję falową FCI. Oddziaływania pomiędzy poszczególnymi orbitalami lub elektronami mogą być wyznaczone przy użyciu kwantowej teorii informacji, jak na przykład entropii von Neumanna, czy też informacji wzajemnej orbitali (ang. mutual information).<sup>30</sup> Do tej pory tego typu oddziaływania były analizowane wykorzystując informację zakodowaną w jedno-cząstkowych zredukowanych macierzach gęstości (RDM, ang. reduced density matrix) tak jak liczba obsadzeń,<sup>31</sup> dwu-cząstkowych RDM-ach i ich kumulantach,<sup>32–35</sup> a także

Paweł Tecmer

wag konfiguracji wzbudzonych w danym rozwinięciu funkcji falowej. W pracy [H10], zaproponowane zostało odmienne podejście do analizy efektów korelacyjnych. W porównaniu z wyżej wymienionymi metodami, nowe narzędzia do pomiaru korelacji elektronowej opierają się na wielo-cząstkowych RDM-ach, których wartości własne użyte są do klasyfikacji splątania kwantowego pomiędzy orbitalami. Opierając się na wcześniejszych pracach z zakresu algorytmu renormalizacji grupy (DMRG, ang. Density Matrix Renormalization Group),<sup>36–38</sup> i związanych z nim problemem uszeregowania orbitali na jedno-wymiarowej sieci,<sup>39,40</sup> można zdefiniować pojedynczą entropię orbitalu

$$s(1)_i = - \sum_{\alpha=1}^4 \omega_{\alpha,i} \ln \omega_{\alpha,i}, \quad (6)$$

z wartości własnych  $\omega_{\alpha,i}$  jedno-orbitalnych RDM należących do orbitalu  $i$ . Takie jedno-orbitalne RDM-y są wyznaczane z  $N$ -cząstkowej RDM poprzez wyśladowanie wszystkich orbitalnych stopni swobody poza orbitalem  $i$ , dlatego też jej wymiar odpowiada wymiarowi jedno-orbitalnej przestrzeni Focka. W przypadku standardowych orbitali przestrzennych stosowanych w chemii kwantowej, cztery różne stany są możliwe. Orbital może być nieobsadzony  $|-\rangle$ , obsadzony jednym elektronem za spinem  $\alpha$  skierowanym do góry  $|\uparrow\rangle$  lub spinem  $\beta$  skierowanym na dół  $|\downarrow\rangle$ , bądź też podwójnie obsadzony  $|\#\rangle$ . Zatem jeśli przestrzeń Hilberta podzielimy na podprzestrzenie zajmowane przez dwa orbitale i wszystkie pozostałe  $k - 2$  orbitale, entropia splątania kwantowego pozwoli nam na klasyfikację oddziaływań pomiędzy parą orbitali i wszystkimi pozostałymi. Taką dwu-orbitalną entropię  $s(2)_{i,j}$  wyznacza się z dwu-orbitalnej RDM, w której bazą jest dwu-orbitalna przestrzeń Focka z 16 możliwymi konfiguracjami ( $|--\rangle$ ,  $|\-\downarrow\rangle$ ,  $|\downarrow-\rangle$ ,  $|\-\uparrow\rangle$ ,  $\dots$ ,  $|\#\#\rangle$ ). Zatem poprzez analogię do jedno-orbitalnej entropii orbitalu (równanie (6)), dwu-orbitalna entropia przyjmuje postać:

$$s(2)_{i,j} = - \sum_{\alpha=1}^{16} \omega_{\alpha,i,j} \ln \omega_{\alpha,i,j}, \quad (7)$$

gdzie  $\omega_{\alpha,i,j}$  są wartościami własnymi dwu-orbitalnej RDM. Całkowita wielkość korelacji pomiędzy daną parą orbitali ( $i, j$ ) może być wyznaczona z wzajemnej informacji orbitali (ang. mutual information). W szczególności, wzajemna informacja orbitali pozwala nam na pomiar całkowitej ilości informacji jaką dany system (orbital  $i$ ) posiada o drugim (orbital  $j$ ), włączając w to wszystkie typy korelacji (klasycznej i kwantowej).<sup>41–43</sup> Rissler *et al.*,<sup>39</sup> zaproponował, aby wzajemna informacja pary orbitali wyliczona była przy użyciu jedno- i dwu-orbitalnych entropii, wykorzystując jedno- i dwu-orbitalne RDM-y,

$$I_{i|j} = \frac{1}{2} (s(2)_{i,j} - s(1)_i - s(1)_j) (1 - \delta_{ij}), \quad (8)$$

gdzie  $\delta_{ij}$  jest deltą Kroneckera. Należy zaznaczyć, że niezerowe wartości uzyskuje się jedynie ze skorelowanych funkcji falowych. W przeciwnym wypadku entropia splątania (orbitali) przyjmuje wartość równą zeru.<sup>39</sup>

W publikacji [H10], pokazano, że jakościowy pomiar efektów korelacji elektrono-

Paweł Teamev

wej bez względu na użytą referencyjną funkcję falową i *a priori* wiedzy o charakterze struktury elektronowej badanego układu można wydobyć z pojedynczej entropii orbitali i wzajemnej informacji przy pomocy algorytmu DMRG. Wkłady od statycznych, niedynamicznych i dynamicznych efektów korelacji elektronowej mogą być oszacowane na podstawie splątania kwantowego orbitali. W szczególności, pionierskie badania struktury elektronowej kompleksu  $\text{Fe}(\text{NO})^{2+}$ , dobrze znanego wielo-referencyjnego układu, wykazały, że wielkości poszczególnych efektów korelacyjnych są zakodowane w informacji wzajemnej i entropii pojedynczego orbitalu. Te wielkości jedynie nieznacznie zależą od dokładności obliczeń DMRG i mogą być już uzyskane z jednego z pierwszych, niedrogich sweepów w algorytmie. Zatem koszt pozyskania miar splątania orbitali jest niewielki.

### Pozyskiwanie wielo-cząstkowych zredukowanych macierzy gęstości do pomiaru splątania kwantowego orbitali.

Algorytm DMRG<sup>44–46</sup> jest nowoczesną i wydajną metodą korelacji elektronowej, która systematycznie przybliża rozwiązania uzyskane z FCI dla dużych molekuł o skomplikowanej strukturze elektronowej, pozwala zatem na użycie dużych przestrzeni aktywnych bez z góry zdefiniowanego ograniczenia całkowitej  $N$ -cząstkowej przestrzeni Hilberta. W szczególności, algorytm DMRG można uznać za wariant metody CAS-CI, w której to do konstrukcji wielo-cząstkowych stanów bazowych wykorzystuje się spektrum wartości własnych wielo-cząstkowych RDM-ów badanego układu. Wielo-cząstkowe stany bazowe są optymalizowane w sposób iteratywny podczas jednego sweepu w algorytmie DMRG (w celu uzyskania zbieżności, wiele takich sweepów jest niezbędnych). Zatem, wartości własne wielo-cząstkowych RDM-ów wchodzące w skład diagnostyki zaproponowanej w publikacji [H10], mogą być z łatwością pozyskane z algorytmu DMRG na końcu danego sweepu. Więcej szczegółów na temat wyznaczania jedno- i dwu-orbitalnych RDM-ów z uogólnionych funkcji korelacyjnych w algorytmie DMRG, będących podstawą do wyznaczania entropii pojedynczego orbitalu i wzajemnej informacji kwantowej zostały omówione w pracy [H9].

Alternatywnym sposobem pozyskania pojedynczej entropii orbitalu (6) i wzajemnej informacji orbitali (8) jest użycie standardowych RDM-ów z danej metody korelacyjnej. Jednak ze względu na wysoki koszt obliczeń RDM-ów wyższych rzędów ze standardowych metod korelacyjnych, to podejście staje się niepraktyczne. Wyjątkiem jest metoda AP1roG (ang. Antisymmetric Product of 1-reference orbital Geminal), znana również jako pCCD (ang. pair coupled cluster doubles). Metoda AP1roG w połączeniu z wariacyjną optymalizacją orbitali, oznaczana jako voo-AP1roG, jest niedrogim i wiarygodnym podejściem do modelowania zamknięto-powłokowych, silnie skorelowanych układów. Prosta forma AP1roG pozwala na wydajną ewaluację entropii pojedynczego orbitalu i wzajemnej informacji orbitali przy użyciu jedynie jedno- i dwu-cząstkowych RDM-ów.<sup>47,48</sup> W szczególności, AP1roG ansatz może być zapisany jako

$$|\text{AP1roG}\rangle = \exp\left(\sum_{i=1}^P \sum_{a=P+1}^K c_i^a a_a^\dagger a_{\bar{a}}^\dagger a_{\bar{i}} a_i\right) |\Phi_0\rangle, \quad (9)$$

gdzie  $a_p$ ,  $a_{\bar{p}}$  są operatorami anihilacji elektronu dla spinu w górę ( $p$ ) i spinu w dół ( $\bar{p}$ ),  $|\Phi_0\rangle$  to funkcja referencyjna (jak na przykład wyznacznik Hartree–Focka (HF)),

Paweł Tecmer



a  $\{c_i^a\}$  to macierz współczynników geminalowych. Podobnie jak w przypadku metody sprzężonych klasterów z optymalizowanymi orbitalami, istnieją różne techniki optymalizacji jedno-cząstkowych funkcji bazowych w ramach modelu AP1roG.<sup>49–51</sup> Badania numeryczne udowodniły, że wariacyjna metoda optymalizacji orbitali (vOO-AP1roG<sup>49</sup>) jest nadrzędna nad przybliżonymi niewariacyjnymi technikami i dostarcza najbardziej wiarygodnych wyników dla AP1roG.<sup>50,51</sup> W tym schemacie optymalizacji orbitale są wybrane w ten sposób, że minimalizują funkcjonal energii AP1roG z ograniczeniem, że równania na współczynniki AP1roG są zachowane. Wykorzystując pośrednią normalizację, Lagranżjan energii przyjmuje formę,

$$\mathcal{L} = \langle \Phi_0 | e^\kappa \hat{H} e^{-\kappa} | \text{AP1roG} \rangle + \sum_{i,a} \lambda_i^a (\langle \Phi_{ii}^{a\bar{a}} | e^\kappa \hat{H} e^{-\kappa} | \text{AP1roG} \rangle - E c_i^a), \quad (10)$$

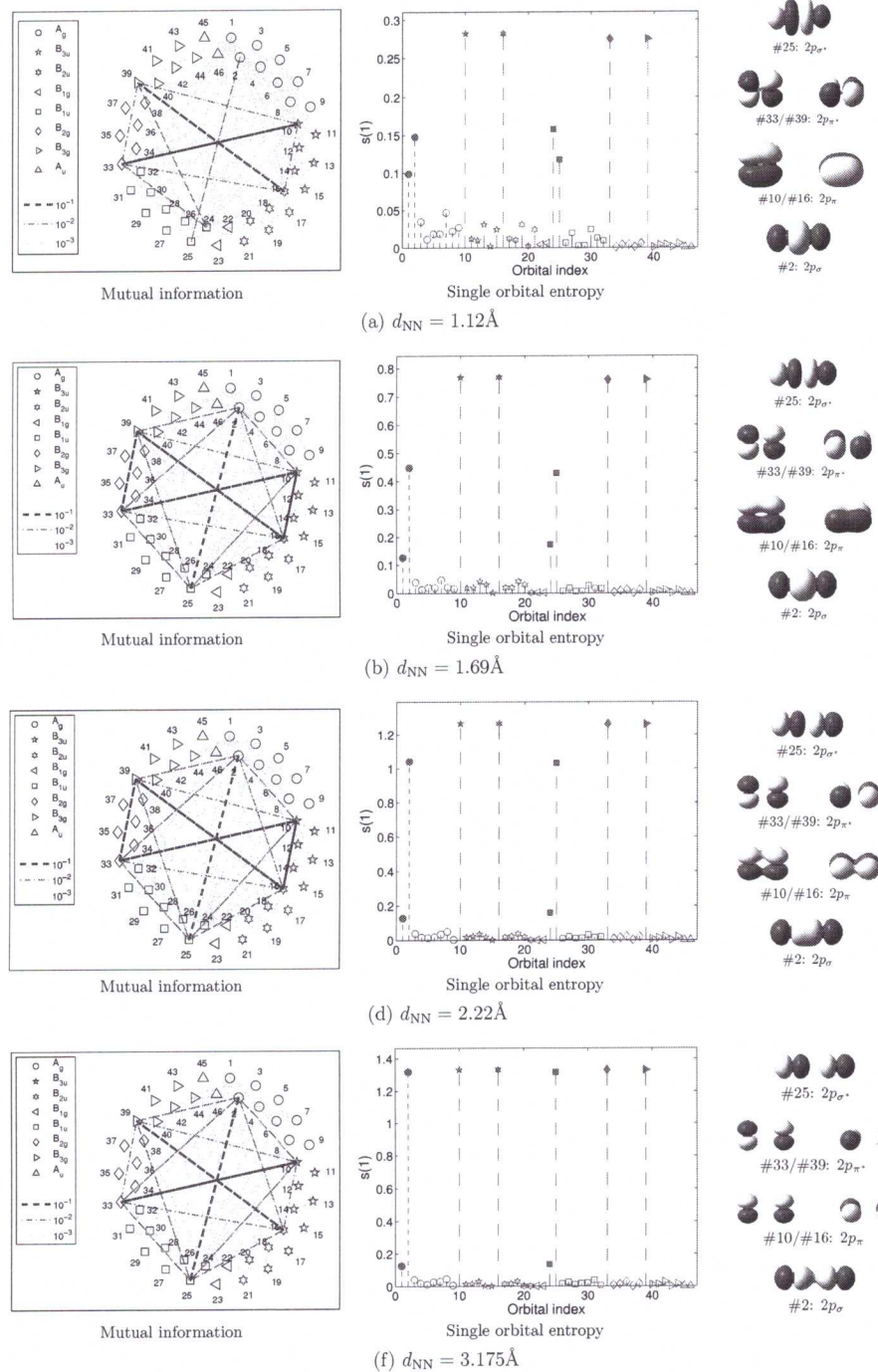
gdzie  $\{\lambda_i^a\}$  to nieoznaczone mnożniki Lagranża,  $\kappa$  oznacza rotację orbitali. Wymaganie, że pochodna  $\mathcal{L}$  względem nieoznaczonych mnożników Lagranża  $\{\lambda_i^a\}$  jest stacjonarna daje zbiór standardowych równań na współczynniki geminalowe  $\{c_i^a\}$ <sup>49</sup>, podczas gdy wymaganie stacjonarności  $\mathcal{L}$  względem współczynników geminalowych  $\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial c_i^a} = 0$  prowadzi do równań na nieoznaczone mnożniki Lagranża, analogicznie do równań  $\Lambda$  w teorii CC.<sup>20</sup> Wariacyjny gradient orbitali jest pochodną  $\mathcal{L}$  względem rotacji orbitali  $\{\kappa_{pq}\}$ .<sup>51</sup>

### c.3.3 Alternatywna metoda analizy oddziaływań między orbitalami i wiązaniami chemicznymi

Wstępne wyniki uzyskane dla kompleksu  $\text{Fe}(\text{NO})^{2+}$  w publikacji [H10] były podstawą do dalszej i bardziej wnikliwej analizy efektów korelacyjnych dla szeregu znanych i zbadanych struktur elektronowych. Przedmiotem badań przedstawionych w publikacji [H9] była seria molekuł dwuatomowych o znanym charakterze wieloreferencyjności, takich jak  $\text{N}_2$ ,  $\text{F}_2$  i  $\text{CsH}$  wzdłuż ich krzywych potencjału. Ponadto, w publikacji [H9] pokazano, iż pomiary splątania kwantowego mogą być pomocne podczas analizy tworzenia się i zrywania wiązań chemicznych. Należy podkreślić, że powyższe wielkości pozwalają na wyekstrahowanie informacji zależnej od orbitalu z korelacyjnej funkcji falowej. Pojedyncza entropia orbitalu i wzajemna informacja kwantowa wykazują duże wartości dla orbitali biorących udział w tworzeniu się wiązań chemicznych podczas ich rozciągania. Pozostałe orbitale pozostają jedynie nieznacznie splątane, wykazując małe wartości  $s(1)_i$  i  $I_{i,j}$ . Te informacje są zgodne ze zrozumieniem wkładów od niedynamicznych efektów korelacyjnych, gdzie te orbitale pozostają silnie skorelowane umożliwiając rozdzielenie molekuly na fragmenty. Jedno i dwu-orbitalne miary splątania kwantowego powinny zatem dostarczyć jakościowego obrazu w jaki sposób tworzą się wiązania pomiędzy atomami. Jakościowy opis rzędu wiązania w oparciu o splątanie kwantowe orbitali uzyskuje się z analizy nagłych zmian w wartościach  $s(1)_i$  obecnych w limicie dysocjacji (po przedzieleniu przez dwa aby uwzględnić parę wiążących i antywiązących orbitali), co zostanie zilustrowane w następnych paragrafach.

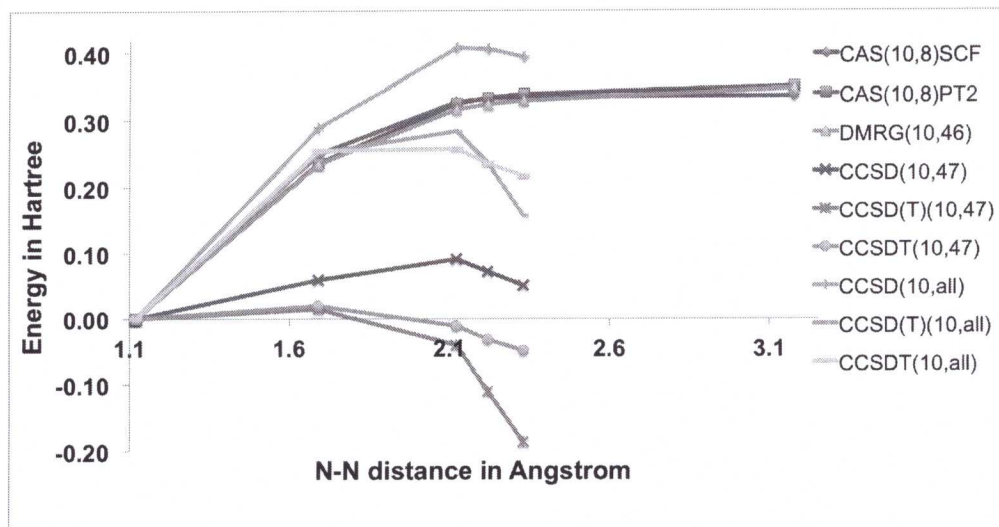
W dodatku, proces zrywania i tworzenia się wiązań wzdłuż współrzędnych reakcji można monitorować poprzez obserwację zmian pojedynczych entropii orbitali. Ponie-

Paweł Tecmer



Rysunek 1: Wzajemna informacja orbitali i entropia pojedynczych orbitali  $s(1)_i$  z obliczeń DMRG(10,46)[512,1024, $10^{-5}$ ] dla molekuly  $N_2$  dla różnych odległości międzyatomowych. Każdy indeks  $s(1)_i$  (środek; te uwzględnione w CAS(10,8)SCF są oznaczone na czerwono) ma tę samą numerację co na wykresie splątania kwantowego (lewa strona).

Paweł Tecmer

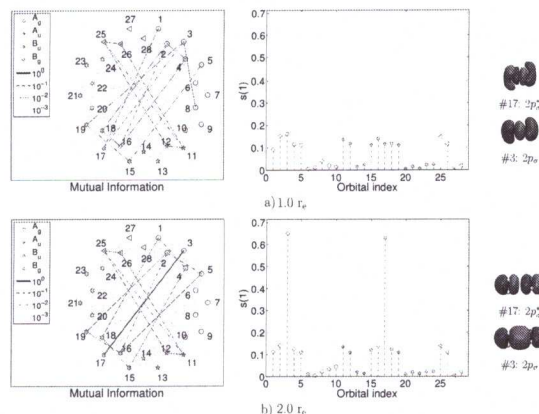


Rysunek 2: Różnice energetyczne w molekule  $N_2$  dla różnych odległości międzyatomowych uzyskane z różnych metod chemii kwantowej. Energią referencyjną jest energia stanu równowagowego w danej metodzie.

waż statyczne i niedynamiczne efekty korelacji elektronowej stają się ważne w momencie rozciągania wiązań, wartości pojedynczych entropii orbitali odpowiadające parze wiążących i antywiązących orbitali powinny się stopniowo zwiększać. W szczególności, tempo wzrostu powinno zależeć od rodzaju (czy też siły) w jakiej specyficzne wiązanie posiada. Patrząc na to w sposób obrazkowy, wartości  $s(1)_i$  orbitali biorących udział w słabszych wiązaniach typu  $\pi$  rosną szybciej niż te odpowiadające silniejszym wiązaniom typu  $\sigma$ . Wiązanie chemiczne jest uważane za zerwane w momencie, gdy wartości  $s(1)_i$  przestają się zmieniać, mimo dalszego oddalania się atomów od siebie, tzn. gdy  $\partial s(1)_i / \partial r_{AB} \rightarrow 0$ , a co za tym idzie  $\partial I_{tot} / \partial r_{AB} \rightarrow 0$  dla dużych odległości międzyatomowych. Dzięki temu możliwe jest odróżnienie w procesie zrywania wiązań indywidualnych ich rodzajów, taki jak  $\sigma$ ,  $\pi$  oraz  $\delta$ .

**Dysocjacja molekuly  $N_2$ .** W pobliżu geometrii równowagowej struktura elektronowa molekuly  $N_2$  posiada naturę jedno-referencyjną i dlatego może być wystarczająco dobrze opisana przy użyciu jedno-referencyjnych metod chemii kwantowej jak na przykład standardowej metody sprzężonych klasterów. Jak pokazuje Rysunek 1, w tym rejonie zarówno orbitale  $\pi$ , jak i  $\pi^*$  (#10-#33, #16-#39) są mocno splątane, ale także wiążąca i niewiążąca para orbitali  $\sigma$  (#2-#25), podczas gdy wszystkie pozostałe orbitale są tylko ważne na dynamiczne efekty korelacyjne. Podczas rozciągania molekuly  $N_2$ , wartości pojedynczych entropii orbitali  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ,  $\pi$  oraz  $\pi^*$  znacznie wzrastają. Mimo to, istnieje nadal duża liczba orbitali lekko splątanych, odpowiedzialnych za dynamiczne efekty korelacyjne. Na tej podstawie można wyjaśnić poprawne zachowanie się energii uzyskanej z obliczeń CCSD(T)(14,all) i CCSDT(14,all) w pobliżu geometrii równowagowej w porównaniu do DMRG (Rysunek 2). Dalsze oddalanie się atomów azotu w kierunku dysocjacji powoduje, że układ staje się zdominowany przez statyczne i niedynamiczne efekty korelacyjne. W przypadku molekuly  $N_2$  jeste-

Paweł Teunov

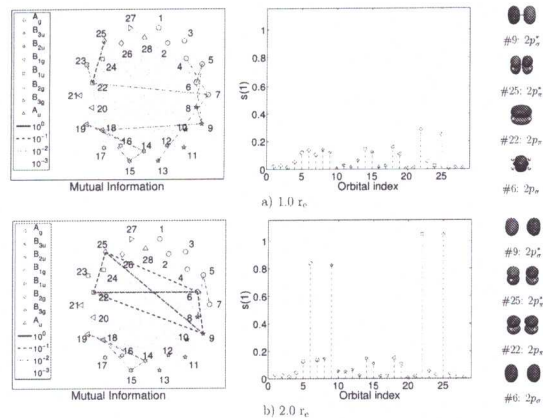


Rysunek 3: Wzajemna informacja oraz entropia pojedynczego orbitalu  $s(1)_i$  z obliczeń DMRG(14,28)[1024, 512,  $10^{-5}$ ] dla  $C_2H_6$  ( $r_e = 1.53 \text{ \AA}$ ) i różnych odległości między atomami węgla. Orbitale są sortowane zgodnie z ich liczbami obsadzeń (CASSCF). Najsilniej skorelowane orbitale są pokazane na prawej stronie. Każdy z indeksu orbitali  $s(1)_i$  przedstawionych na diagramie oznacza jeden orbital molekularny i ma tę samą numerację jak na diagramie z wzajemną informacją (startując od numeru 1 i podążając zgodnie z ruchem wskazówek zegara).

śmy w stanie rozróżnić rozpad poszczególnych wiązań typu  $\pi$  i  $\sigma$ . Podczas rozciągania atomów w molekułe  $N_2$ , wartości pojedynczej entropii orbitali odpowiadające parom orbitali  $\pi$  i  $\pi^*$  rosną znacznie szybciej, niż te odpowiadające parze orbitali  $\sigma$  i  $\sigma^*$ . Zatem słabsze wiązania typu  $\pi$  zrywają się jako pierwsze, a potem dopiero te silniejsze typu  $\sigma$ . W momencie rozciągania atomów azotu, począwszy od dystansu  $1.6 \text{ \AA}$ , orbitale tworzące wiązanie typu  $\sigma$  stają się słabsze a odpowiadające im entropie pojedynczego orbitalu rosną bardzo szybko, podczas gdy te same wartości dla orbitali odpowiedzialnych za tworzenie się wiązań typu  $\pi$  rosną w znacznie mniejszym tempie. W limicie dysocjacji, kiedy to oba rodzaje wiązań,  $\sigma$  i  $\pi$  są zerwane, pojedyncza entropia orbitali przybiera swoją maksymalną wartość,  $\ln 4$ , najpierw dla słabszych wiązań typu  $\pi$ , a potem mocniejszych typu  $\sigma$ .

**Analiza procesu zrywania wiązań w większych molekułach.** W następnej publikacji ([H7]), badania nad strukturą elektronową i jej analizą zostały rozszerzone do większej grupy molekuł, składającej się z  $C_2$ ,  $[CP]^-$ , HCP,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $Si_2H_2$ , a także  $Si_2H_4$ . Jako przykład w niniejszej rozprawie habilitacyjnej szczegółowo zostanie omówiona jedynie grupa węglowodorów. Powszechnie znany i zaakceptowany jest fakt, że wiązanie pomiędzy dwoma atomami węgla jest coraz mocniejsze przechodząc od alkanów, przez alkeny, do alkinów, gdzie tworzą się odpowiednio wiązania pojedyncze, podwójne i potrójne. W badaniach skupiono się na najprostszych przedstawicielach węglowodorów, etanie ( $C_2H_6$ ), etenie ( $C_2H_4$ ) oraz acetylenie ( $C_2H_2$ ). Te molekuły są znakomitymi prototypowymi związkami większych łańcuchów węglowodorowych do studiowania w ramach splątania kwantowego. Na Rysunku 3 pokazano wzajemną informację orbitali i pojedyncze entropie orbitali uzyskane z obliczeń

Paweł Tecmer



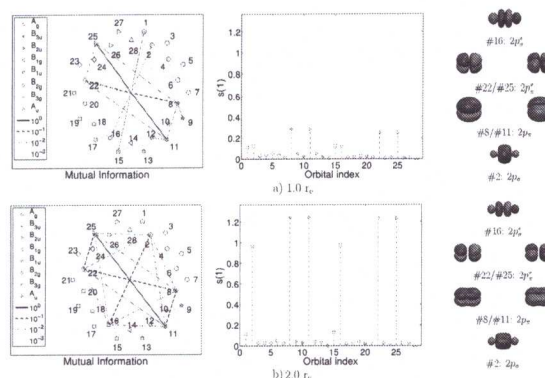
Rysunek 4: Wzajemna informacja oraz entropia pojedynczego orbitalu  $s(1)_i$  z obliczeń DMRG(12,28)[1024, 512,  $10^{-5}$ ] dla  $C_2H_4$  ( $r_e = 1.34 \text{ \AA}$ ) i różnych odległości między atomami węgla. Orbitale są sortowane zgodnie z ich liczbami obsadzeń (CASSCF). Najsilniej skorelowane orbitale są pokazane na prawej stronie. Każdy z indeksu orbitali  $s(1)_i$  przedstawionych na diagramie oznacza jeden orbital molekularny i ma tę samą numerację jak na diagramie z wzajemną informacją (startując od numeru 1 i podążając zgodnie z ruchem wskazówek zegara).

DMRG(14,28) dla molekuly  $C_2H_6$  i różnych odległości pomiędzy atomami węgla:  $1.0r_e$  oraz  $2.0r_e$ . Dla odległości  $1.0r_e$  wszystkie orbitale są słabo lub umiarkowanie splątane, stwarzając trudności w identyfikacji wiążących i antywiązących par orbitali. Podczas gdy fragmenty  $H_3C$  są oddalane od siebie, obserwuje się stopniowy wzrost wzajemnej informacji kwantowej i pojedynczych entropii orbitali dla wiążących i antywiązących orbitali  $p_\sigma$  (#3 i #17), które to przyjmują wartość bliską 0.7 w granicy dysocjacji. Zatem analiza splątania kwantowego orbitali poprawnie wyznacza tutaj rząd wiązania równy 1 pomiędzy atomami węgla w molekule  $C_2H_6$  (Rysunek 3).

Wyniki badań splątania orbitali dla molekuly  $C_2H_4$  uzyskane z obliczeń DMRG(12,28) przedstawiono na Rysunku 4. Jak widać otrzymuje się podobny profil jak dla molekuly  $C_2H_6$ , z tą tylko różnicą, że pojawia się również splątanie wiążącej i antywiązącej pary orbitali  $p_\pi$  w dodatku do wiążącej i antywiązącej pary orbitali  $p_\sigma$ . Podczas rozciągania fragmentów  $CH_2$ , w pierwszej kolejności osłabia się wiązanie typu  $\pi$ , a dopiero potem silniejsze typu  $\sigma$ . Analiza splątania kwantowego przewiduje zatem rząd wiązania równy 2 dla molekuly  $C_2H_4$ .

Analogiczna analiza struktury elektronowej i wiązań dla molekuly  $C_2H_2$  przedstawiona została na Rysunku 5. Tutaj, podobnie jak w przypadku molekuly  $C_2H_4$  w geometrii równowagowej cztery orbitale (#8, #11, #22 i #25) posiadają podwyższone wartości pojedynczej entropii orbitali w porównaniu z wszystkimi pozostałymi ( $s(1)_i = 0.2$  vs.  $s(1)_i = 0.1$ ). Są to podwójnie zdegenerowane orbitale  $C 2p_\pi$  i  $C 2p_{\pi^*}$ . Rozciąganie fragmentów  $CH$  powoduje wzrost w pierwszej kolejności pojedynczych entropii orbitali  $C 2p_\pi/2p_{\pi^*}$ , a potem wiążących i nie wiążących par orbitali  $C 2p_z$ . Z Rysunku 5 sporządzonego dla molekuly  $C_2H_2$  łatwo można wywnioskować potrójny rząd wiązania patrząc na dolną jego część, tj. dla odległości  $2.0r_e$ .

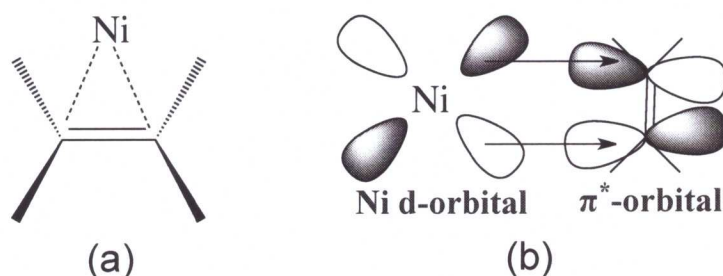
Paweł Tecmer



Rysunek 5: Wzajemna informacja oraz entropia pojedynczego orbitalu  $s(1)_i$  z obliczeń DMRG(10,28)[1024, 512,  $10^{-5}$ ] dla  $C_2H_2$  ( $r_e = 1.21 \text{ \AA}$ ) i różnych odległości między atomami węgla. Orbitale są sortowane zgodnie z ich liczbami obsadzeń (CASSCF). Najsilniej skorelowane orbitale są pokazane na prawej stronie. Każdy z indeksu orbitali  $s(1)_i$  przedstawionych na diagramie oznacza jeden orbital molekularny i ma tę samą numerację jak na diagramie z wzajemną informacją (startując od numeru 1 i podążając zgodnie z ruchem wskazówek zegara).

Podsumowując, narzędzia do wyznaczania rzędów wiązań oparte na splątaniu kwantowym orbitali, które zostały początkowo wprowadzone dla molekuł dwuatomowych są również stosowalne do wieloatomowych molekuł takich jak etan, eten i acetylen, a co za tym idzie poprawnie przewidują pojedyncze, podwójne i potrójne rzędy wiązań pomiędzy atomami węgla w tych związkach.

**Monitorowanie procesu reakcji atomu Ni z etenem.** Tworzenie się wiązania pomiędzy metalem a olefiną jest możliwe dzięki procesowi back-bonding, w którym to orbitale  $d$  niklu oddają swoje elektrony orbitalom  $\pi^*$  należącym do etenu (Rysunek 6(b)). Zjawisko back-bonding jest zwykle tłumaczone w oparciu o diagramy orbitali molekularnych, gdzie obsadzone orbitale  $d$  oddziałują z nieobsadzonym orbitalem liganda  $\pi^*$ . Te przesunięcie elektronu z orbitali metalu na metal liganda powoduje przepływ gęstości elektronowej w kierunku liganda. Teoria orbitali molekularnych



Rysunek 6: (a) Struktura Lewisa dla kompleksu niklu z etenem. (b) Schemat wiązania typu back-bonding.

Paweł Tecmer

larnych pozwala niestety spojrzeć tylko na ten proces w sposób jakościowy, pomijając szczegółową analizę tworzenia się wiązania i specyficzną rolę poszczególnych orbitali. W celu zyskania wiarygodnego jakościowego obrazu trzeba najpierw wykonać bardzo dokładne obliczenia kwantowo-chemiczne, a dopiero potem wyekstrahować informację ze skomplikowanej funkcji falowej w celu dalszej interpretacji. W tym przypadku uzasadniona wydaje się być analiza oparta na splątaniu kwantowym, gdyż informacja o oddziaływaniach pomiędzy orbitalami może być w prosty sposób uzyskana z obliczeń DMRG bez dalszej potrzeby ekstrakowania dodatkowych informacji. W szczególności, gdy nikiel i eten zbliżają się do siebie, orbitale molekularne odpowiedzialne za tworzenie się wiązania stają się silnie splątane. Analiza oparta na splątaniu orbitali jest zatem idealnym kandydatem do studiowania procesu reakcji, gdyż umożliwia monitorowanie najważniejszych oddziaływań pomiędzy orbitalami wzdłuż współrzędnych reakcji. Śledzenie wzajemnej informacji i pojedynczej informacji kwantowej orbitali pozwoli zatem na ocenę indywidualnych wkładów od orbitali do tworzenia się wiązania wzdłuż współrzędnej reakcji.

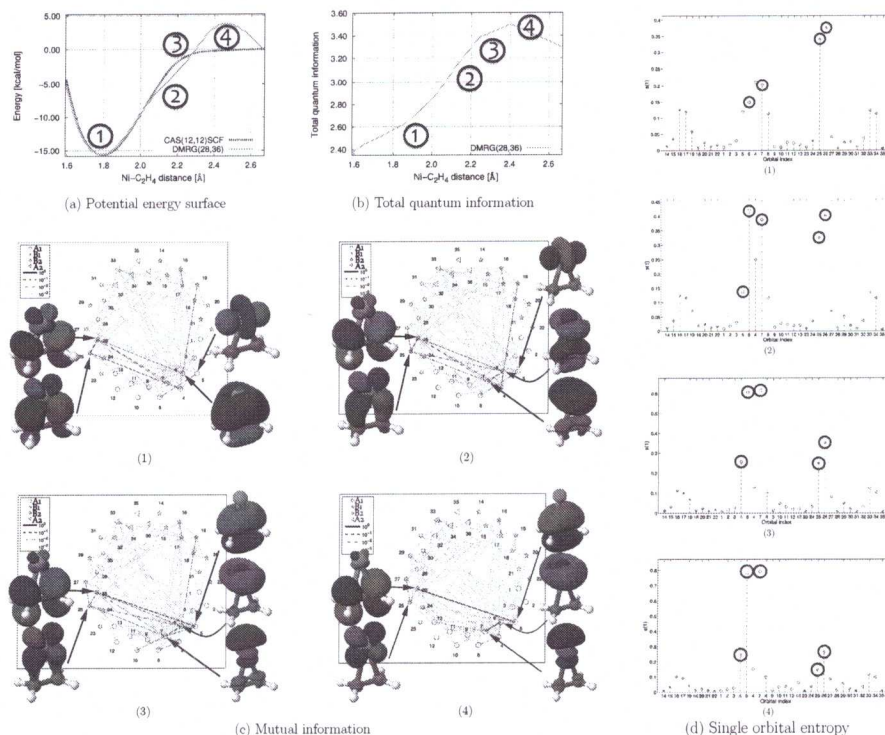
W publikacji [H5], przestudiowano właśnie reakcję niklu a etenem (Rysunek 6(a)) przy użyciu różnych metod chemii kwantowej i z uwzględnieniem splątania kwantowego orbitali. W szczególności, splątanie kwantowe orbitali pozwoliło na określenie w którym punkcie na współrzędnych reakcji back-donation pomiędzy niklem a etenem ma miejsce. Aby móc reagować z etenem, atom niklu musi w pierwszej kolejności zmienić konfigurację stanu podstawowego z trypletowego do singletowego. Krzywe potencjałów otrzymane z obliczeń CAS(12,12)SCF i DMRG są przedstawione na Rysunku 7(a). Podczas gdy obliczenia uzyskane z CAS(12,12)SCF nie przewidują obecności bariery energetycznej, krzywa potencjału otrzymana z DMRG przewiduje istnienie stanu przejściowego dla odległości niklu-etenu równej 2.50 Å. W szczególności, metoda CAS(12,12)SCF nie jest w stanie poprawnie przewidzieć konfiguracji elektronowej w momencie oddalania się atomu niklu od atomów węgla w etenie. Ten jakościowy błąd wynika z przypisania niepoprawnej liczby obsadzeń. Podczas gdy metoda CAS(12,12)SCF daje wartości obsadzeń równe 1.30 i 0.70 dla orbitali niklu  $4s^1 3d^9$  ( $^1D$ ), algorytm DMRG przypisuje obu orbitalom wartości równe 1.00. Obecność stanu przejściowego jest potwierdzona przez teorię splątania kwantowego. Jak pokazano już wcześniej w pracy 52, śledzenie całkowitej informacji kwantowej, zdefiniowanej jako suma wszystkich pojedynczych entropii orbitali,<sup>53</sup>

$$I_{\text{tot}} = \sum_i s(1)_i, \quad (11)$$

jako funkcji współrzędnej reakcji pozwala wyznaczyć punkty na których struktura elektronowa drastycznie się zmienia. Rysunek 7(b) przedstawia ewolucję całkowitej informacji kwantowej wzdłuż reakcji niklu z etenem. W momencie oddalania się niklu i etenu od struktury równowagowej, wartość całkowitej informacji kwantowej systematycznie wzrasta, aż do punktu 2.4 Å. Poza tym punktem, wartość ta zaczyna maleć wskazując jednocześnie stan przejściowy, w którym to funkcja falowa ma silny charakter wielo-referencyjny.

Diagramy splątania orbitali dla wybranych punktów reakcji niklu z etenem są przedstawione na Rysunkach 7(c) i 7(d). Ponadto, znajdują się tam diagramy orbitali mole-

Paweł Teaner



Rysunek 7: (a) Krzywe potencjału i (b-d) analiza splątania kwantowego orbitali dla kompleksu niklu z etenem na wybranych punktów współrzędnej reakcji. Wybrane punkty (1-4) są oznakowane w (a) i obejmują stan przejściowy (1), geometrię równowagową (4). Orbitale molekularne przy wzajemnej informacji orbitali i ich pojedynczej entropii orbitali są oznaczone różnymi symbolami (odpowiadającymi ich symetrii). Silnie skorelowane orbitale są przedstawione na (c) i (d).

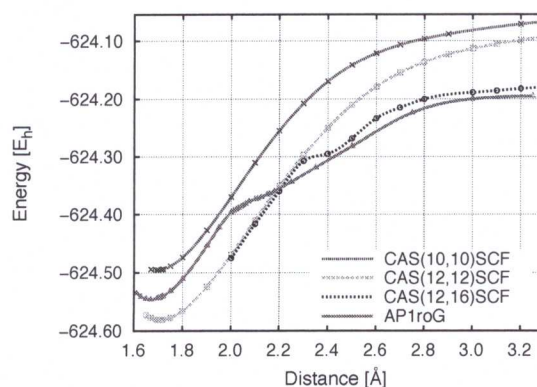
kularnych biorących udział w tworzeniu się wiązania  $\pi$ -donation oraz back-donation. W pobliżu limitu dysocjacji, walencyjne orbitale niklu i etenu nie są ze sobą splątane, jedynymi silnie splątanymi orbitalami są orbitale  $\pi/\pi^*$  etenu (nr. 5 i 26) oraz  $3d_{z^2}/4s$  niklu (nr. 6 i 7). Podczas zbliżania się niklu do wiązania podwójnego w etenie (punkt (4) na współrzędnej reakcji), orbital  $3d_{xz}$  niklu staje się silnie splątany z orbitalem  $\pi^*$  etenu (nr. 25 i 26 na Rysunku 7(c-4)). Silnie splątane orbitale są nadal skoncentrowane na atomie niklu i molekule etenu. W momencie gdy przesuniemy się poza punkt stanu przejściowego na współrzędnej reakcji (punkt 3), orbitale  $3d/4s$  niklu oraz  $\pi$  etenu stają się silnie splątane (Rysunek 7(c-3) oraz (d-3)) wskazując na tworzenie się wiązania  $\pi$ -donation. Przesuwając się na współrzędnej reakcji do odległości około 2.15 Å (punkt (2) na współrzędnej reakcji), obserwujemy zmianę splątanych orbitali odpowiedzialnych za tworzenie wiązania back-donation, jak również pojawienie się silnie splątanych orbitali tworzących  $\pi$ -donation (orbitale  $3d_{z^2}/4s$  niklu oraz orbitale  $\pi$  etenu). W tym punkcie splątanie orbitali jest zdominowane przez wiążące oddziaływanie atomu niklu i molekule etenu, podczas gdy w stanie geometrii równowagowej tylko orbitale odpowiedzialne za back-donation (nr. 25 i 26) pozostają silnie skorelowane. Zatem, w przypadku kompleksacji niklu przez eten, najpierw inicjalizowane

Paweł Teanier



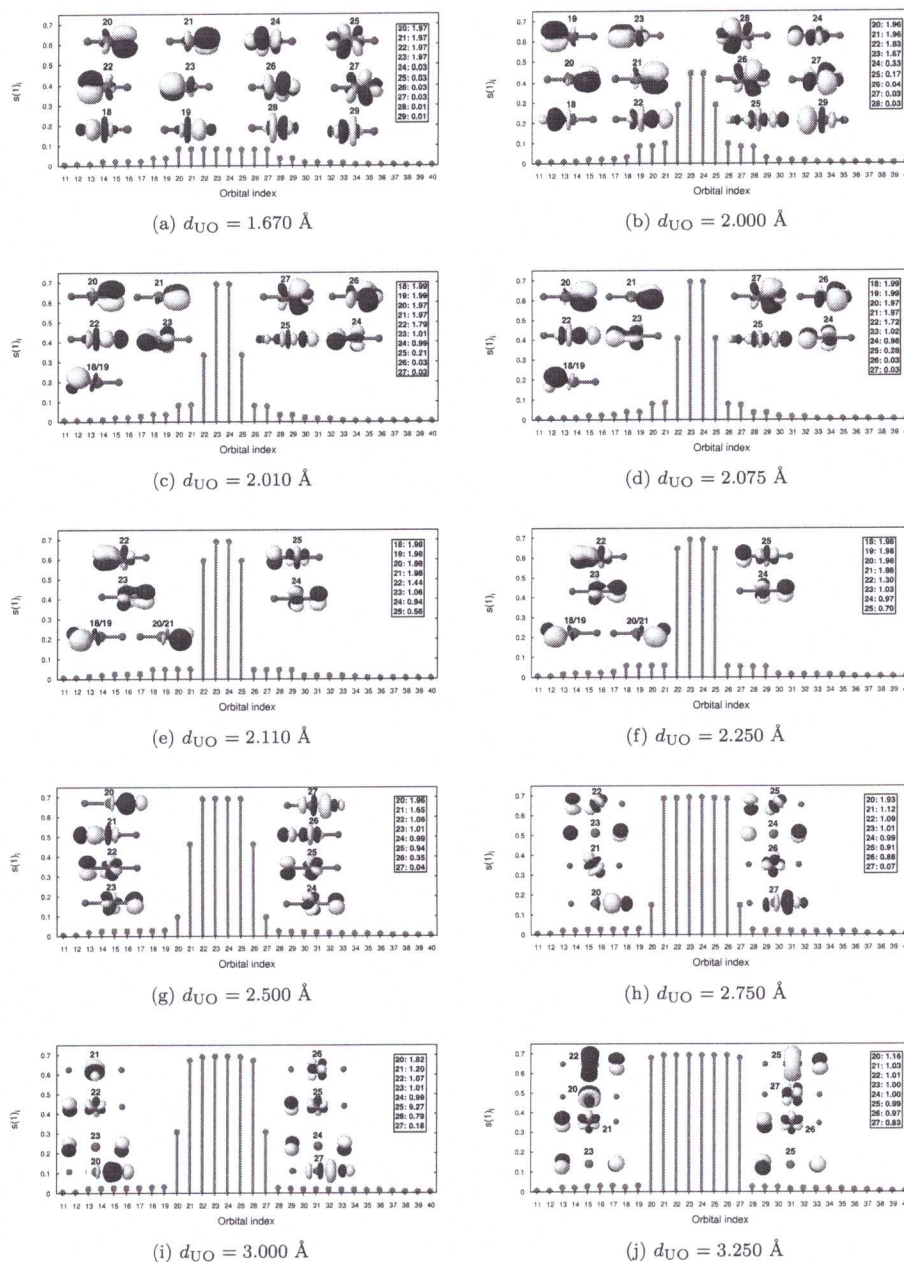
jest back-donation, które powstaje w okolicy stanu przejściowego. To wiązanie typu back-bonding następnie umożliwia utworzenie się wiązania  $\pi$ -donation.

**Zrozumienie procesu dysocjacji w molekule  $[\text{UO}_2]^{2+}$ .** Dikation uranu (uranyl) jest jednym z najbardziej rozpoznawalnych tlenków aktywnowców. Jest on małym składnikiem budulcowym większych kompleksów aktywnowców i zwykle przybiera liniową strukturę. W publikacji [H4] przebadano strukturę elektronową i wynikające z niej diagramy splątania orbitali dla molekuł  $[\text{UO}_2]^{2+}$  i  $\text{ThO}_2$  wykorzystując metodę AP1roG z optymalizacją orbitali. Zaletą metody AP1roG nad standardowymi metodami typu CC, czy DFT jest jej zdolność do dysocjowania wiązań wielokrotnych.<sup>49,50,54</sup> Tak jest również w przypadku molekuly  $[\text{UO}_2]^{2+}$ , gdzie tylko CASSCF i AP1roG zbiegają się na dystansach dłuższych niż 2.10 Å. Krzywe potencjałów otrzymane dla symetrycznego rozciągania wiązań U-O przedstawiono na Rysunku 8. CAS(10,10)SCF i CAS(12,12)SCF dają podobne krzywe, które różnią się jednak jakościowo od krzywych CAS(12,16)SCF i AP1roG. Podczas gdy mniejsze przestrzenie aktywne w CASSCF dają krzywe potencjałów bez plateau, dołączenie do przestrzeni aktywnej niewiążących orbitali  $\phi_u$  oraz  $\delta_u$  w CAS(12,16)SCF, przyczynia się do pojawienia garby na krzywej w okolicy 2.4 Å. Krzywa potencjalna uzyskana z obliczeń AP1roG posiada dwa garby w okolicach 2.00 Å i 2.10 Å. W celu głębszego zrozumienia wiązania i wyjaśnienia pochodzenia garbów na krzywej potencjalnej AP1roG, na Rysunku 9 zgromadzono wszystkie orbitale ze znaczącymi wartościami pojedynczej entropii orbitali  $s(1)_i$ ,<sup>47,55</sup> a także ich liczby obsadzeń. W pobliżu geometrii równowagowej wszystkie orbitale są jedynie nieznacznie splątane (Rysunek 9(a)), a znaczące udziały pochodzą od orbitali o numerach 18-29. Są to orbitale molekularne odpowiedzialne za tworzenie się wiązania, m. in., liniowe kombinacje orbitali  $p$  tlenu oraz  $f_\pi$  i  $f_\sigma$  uranu. Na tym dystansie U-O molekula  $[\text{UO}_2]^{2+}$  może być bez trudności opisana przez jedno-referencyjną metodę, gdyż jej liczby obsadzeń są bliskie wartościom 0 i 2. W momencie, gdy atomy tlenu są oddalane od centrum uranu, orbitale o numerach 22-25 stają się splątane. Na odległości 2.00 Å orbitale 23 i 24 (orbitale typu  $\pi$



Rysunek 8: Krzywe potencjału AP1roG i CASSCF dla symetrycznego rozciągania  $[\text{UO}_2]^{2+}$ .

Paweł Tecmer



Rysunek 9: Porównanie pojedynczych entropii orbitali  $s(1)_i$ , orbitali walencyjnych i ich liczb obsadzeń w molekułe  $[\text{UO}_2]^{2+}$  z obliczeń AP1roG dla różnych odległości międzylatomowych.

odpowiedzialne za wiązanie) przyjmują największe wartości  $s(1)_i$ . Orbitale molekularne 22 i 25 są złożone z atomowych orbitali  $f_\sigma$  uranu i  $p_\sigma$  tlenu. Przechodząc nieco poza pierwszy garb na krzywej potencjału, tzn., odległości 2.01 Å (Rysunek 9(c)), struktura elektronowa uranylu znacznie się zmienia. Począwszy od tego dystansu, charakterystyczne niewiążące orbitale  $\phi$  uranu zaczynają być obsadzone, sugerując i

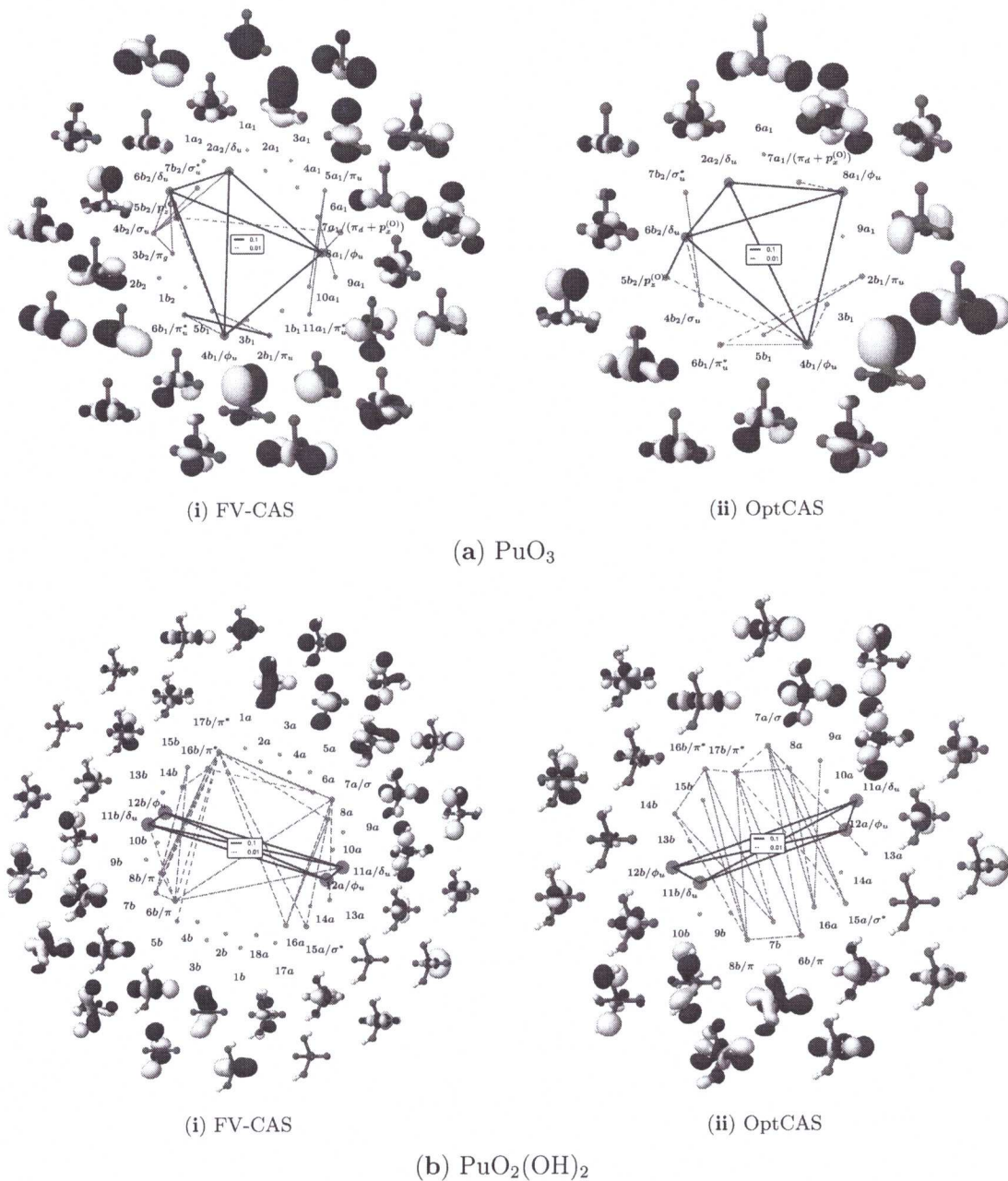
Paweł Tecmen

zwiększoną wagę w obliczeniach CASSCF podczas procesu dysocjacji. Dla odległości 2.11 Å (drugi garb), orbital  $f_\sigma$  uranu nie bierze już udziału w wiązaniu (Rysunek 9(e)). Zatem, te dwa garby na krzywej potencjału  $[\text{UO}_2]^{2+}$  są wynikiem różnych rodzajów wiązań na odległościach 2.00 Å i 2.10 Å. Dalsze oddalanie atomów tlenu od centrum uranowego powoduje gwałtowny wzrost pojedynczych entropii orbitali z liczbą obsadzeń równą 1 (Rysunek 9(f)–9(i)). Na dystansie 2.75 Å obserwujemy 6 maksymalnie splełanych orbitali o numerach 21–26. Są to atomowe orbitale  $f$  uranu i  $p$  tlenu. Dla odległości 3.25 Å, wiązanie U–O ulega pełnemu zerwaniu i widzimy tam 8 maksymalnie splełanych orbitali z pojedynczą liczbą obsadzeń. Jak wynika z Rysunku 9(j) metoda AP1roG przewiduje, że w granicy dysocjacji atom uranu ma ładunek +2 i konfigurację elektronową  $[\text{Rn}]:5f^37s^1$ .

**W poszukiwaniu optymalnych przestrzeni aktywnych dla wieloreferencyjnych kompleksów plutonu.** Struktury elektronowe  $[\text{PuO}_2]^{2+}$  oraz  $\text{PuO}_2$ , małych bloków budulcowych w większych i bardziej realistycznych związkach plutonu zostały dość intensywnie przebadane w przeszłości.<sup>56–59</sup> Niestety, wiarygodne modelowanie struktur elektronowych większych związków plutonu stanowi duże wyzwanie dla obecnych metod chemii kwantowej, głównie za sprawą ich wieloreferencyjności. Ten problem został zaadresowany w publikacji [H2], gdzie struktura elektronowa różnych tlenków plutonu, takich jak  $[\text{PuO}_2]^{2+}$ ,  $\text{PuO}_2$ ,  $\text{PuO}_3$  oraz  $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ , została dogłębnie zbadana przy użyciu algorytmu DMRG. W szczególności, dla większych molekuł,  $\text{PuO}_3$  i  $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ , dwa rodzaje obliczeń zostały przeprowadzone, jedno z wszystkimi orbitalami walencyjnym w przestrzeni aktywnej i oznaczone jako FV-CAS, drugie z wybranymi optymalnymi orbitalami w przestrzeni aktywnej oznaczana jako optCAS. Uzyskane korelacje pomiędzy orbitalami zostały przedstawione na Rysunku 10.

**Molekuła  $\text{PuO}_3$ .** W molekule  $\text{PuO}_3$  orbitale plutonu  $\delta_u$  ( $6b_2 \oplus 2a_2$ ) oraz  $\phi_u$  ( $8a_1 \oplus 4b_1$ ) są silnie skorelowane pomiędzy sobą, podczas gdy pozostałe orbitale z przestrzeni aktywnej są jedynie średnio lub słabo skorelowane (Rysunek 10(a)). W szczególności, pary orbitali  $\sigma_u - \sigma_u^*$  ( $4b_2/7b_2$ ) oraz  $\pi_u - \pi_u^*$  ( $5a_1 \oplus 2b_1/11a_1 \oplus 6b_1$ ) znajdują się poniżej wielkości progowej  $10^{-1}$  dla przestrzeni optCAS. Mimo że słabe korelacje ( $I_{ij} \leq 10^{-2}$ ) są niedoszacowane w przestrzeni optCAS w porównaniu z przestrzenią referencyjną FV-CAS, to optCAS nadal reprezentuje najmniejszą przestrzeń aktywną, w której znajdują się wszystkie ważne orbitale odpowiedzialne za prawidłowy opis statycznych/niedynamicznych efektów korelacyjnych. Interesujące jest przyjrzenie się w jaki sposób tworzy się wiązanie pomiędzy zniekształconą podjednostką plutonylu a najbardziej oddalonym atomem tlenu. I tak, para orbitali wiążących i niewiążących tworzących wiązanie  $\sigma$  (orbitale  $2a_1$  i  $4a_1$ , a także liniowa kombinacja orbitali plutonu  $6p_x$  z orbitalami  $2s$  najbardziej oddalonego tlenu) nie są ważne z punktu widzenia statycznej/niedynamicznej energii korelacji w stanie podstawowym. Aksjalne i ekwatorialne orbitale  $p_x$  tlenu oddziałują z orbitalem  $6d_{x^2-y^2}$  plutonu, tworząc orbital molekularny ( $\pi_d + p_x^{(O)}$ ). Orbital ten może być uważany za hybrydę wiązania aksjalnego  $\sigma$  pomiędzy plutonem a tlenem z wiązania typu  $\sigma$  utworzonym przez wszystkie trzy atomy tlenu. Ten molekularny orbital typu  $\sigma$  jest umiarkowanie skorelowany z pojedynczo obsadzonym orbitalem  $\phi_u$  plutonu. Aksjalny

Paweł Tecmer



Rysunek 10: Diagramy korelacyjne orbitali w kompleksach  $\text{PuO}_3$  oraz  $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$  i dwóch różnych przestrzeni aktywnych. Siła par korelacji jest wyrażona w kolorach: najsilniejsze korelacje są oznaczone kolorem niebieskim ( $10^{-1}$ ), a nieco słabsze kolorem czerwonym ( $10^{-2}$ ).

orbital  $p_y$  tlenu tworzy wiązanie typu  $\pi$  z orbitalem  $\pi_g$  ( $3b_1$ ) plutonu. Pozostałe aksjalne orbitale  $p_z$  tlenu tylko nieznacznie mieszają się z orbitalem  $\pi_g$  ( $5b_2$ ) plutonu i stają się umiarkowanie skorelowane z orbitalami  $\phi_u$  i  $\delta_u$  plutonu.

Największe nieścisłości w wartościach  $I_{i|j}$  pomiędzy przestrzeniami optCAS i FV-CAS

Paweł Tecmer

można wyjaśnić w oparciu o strukturę elektronową molekuly  $\text{PuO}_3$ . Struktura elektronowa  $\text{PuO}_3$  jest zdominowana przez dynamiczne efekty korelacyjne wykraczające poza przestrzeń orbitali optCAS, w czego wyniku wartości  $I_{i|j}$  są niedoszacowane w porównaniu z FV-CAS. Jednakże, te brakujące dynamiczne efekty korelacyjne nie mają znaczącego wpływu na niedynamiczne/statyczne efekty korelacyjne w przestrzeni aktywnej optCAS i mogą zostać uwzględnione *a posteriori* przy użyciu, na przykład, teorii perturbacji.

Należy zaznaczyć, że niedynamiczne/statyczne efekty korelacji elektronowej mogą być wiarygodnie opisane w ramach przestrzeni optCAS (DMRG(14,14)), która zawiera: orbitale p najbardziej oddalonego tlenu oraz pozostałe orbitale wchodzące w skład zdeformowanej podjednostki plutonylu. Zatem minimalna przestrzeń aktywna zbudowana z orbitali  $\sigma_u/\sigma_u^*$ ,  $\pi_u/\pi_u^*$ ,  $\pi_d$ ,  $\delta_u$  oraz  $\phi_u$ , a także podpowłoki p-s tlenu jest wystarczająca do poprawnego opisu funkcji falowej stanu podstawowego w molekule  $\text{PuO}_3$ .

**Kompleks  $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ .** Podobnie jak w molekule  $\text{PuO}_3$ , rozszerzenie sfery ligandów podjednostki  $[\text{PuO}_2]^{2+}$  o dwie grupy hydroksylowe powoduje zmiany w parach skorelowanych orbitali. W molekule  $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$  pojedynczo obsadzone orbitale  $\delta_u$  ( $11a \oplus 11b$ ) i  $\phi_u$  ( $12a \oplus 12b$ ) są silnie skorelowane, podczas gdy orbitale  $\pi$  i  $\pi^*$  plutonylu ( $6b$ ,  $8b$ ,  $16b$  i  $17b$ ) są jedynie umiarkowanie skorelowane. W celu poprawnego opisu efektów korelacyjnych przestrzeń aktywną FV-CAS zbudowaną z 35 orbitali można zredukować do 22 (optCAS) bez większych zmian w parach korelacyjnych orbitali. Nieznaczne różnice w wartościach  $I_{i|j}$  pomiędzy optCAS i FV-CAS można przypisać dynamicznym efektom korelacyjnym spoza przestrzeni optCAS. Zatem, przestrzeń optCAS z 20 elektronami rozmieszczonymi na 22 orbitalach opisuje wszystkie ważne efekty korelacyjne i jest dobrą referencyjną funkcją falową dla molekuly  $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ . Orbitale 5f/6d plutonu mieszają się z orbitalami p oxo, tworząc umiarkowanie skorelowane orbitale typu  $f/d_\pi$  i  $f/d_{\pi^*}$  ( $6b$ ,  $8b$ ,  $16b$  i  $17b$ ), podczas gdy orbitale p hydroksy mieszają się z orbitalami p oxo i 5f/6d plutony tworząc orbitale ( $8a$  i  $7b$ ), które są umiarkowanie skorelowane z orbitalami  $f/d_\pi$  i  $f/d_{\pi^*}$ . Ponadto, wolne pary hydroksylowe ( $9a$ ,  $10a$ ,  $9b$  i  $10b$ ) są tylko słabo skorelowane ( $I_{i|j} < 10^{-2}$ ) z orbitalami molekularnymi scentrowanymi na podjednostce  $[\text{PuO}_2]^{2+}$  i dlatego też nie uwzględnione na Rysunku.

Podsumowując badania przedstawione w publikacji [H2], optymalna przestrzeń aktywna może zostać zdefiniowana poprzez wybór silnie skorelowanych orbitali z dużej przestrzeni aktywnej, która będzie reprodukowała najsilniejsze pary korelacji orbitali w przestrzeni referencyjnej. W szczególności, optymalne przestrzenie aktywne dla liniowej molekuly  $[\text{PuO}_2]^{2+}$  to DMRG(14,16), liniowej molekuly  $\text{PuO}_2$  to DMRG(18,17), molekuly  $\text{PuO}_3$  to DMRG(14,14), a molekuly  $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$  to DMRG(20,22). Różnice w wartościach  $I_{i|j}$  pomiędzy przestrzeniami aktywnymi optCAS i FV-CAS są nieznaczne, a ich przyczyną są dynamiczne efekty korelacyjne spoza przestrzeni optymalnej. Zatem, optCAS stanowi wiarygodną funkcję referencyjną dla funkcji falowej zerowego rzędu, dla której dynamiczne efekty korelacyjne mogą być uwzględnione *a posteriori*.

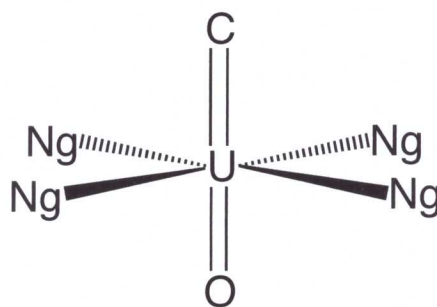
Pawel Teamer

**Efekty splątania kwantowego w koordynacji molekuly CUO przez gazy szlachetne.** Struktura elektronowa molekuly CUO posiada wiele podobieństw do jej isoelektronowych analogów  $[\text{UO}_2]^{2+}$ ,  $[\text{NUO}]^+$  i  $\text{NUN}^{29,60-63}$ , gdzie orbitale  $6p$ ,  $5f$  i  $6d$  uranu oddziałują z orbitalami  $2s$  i  $2p$  lżejszych pierwiastków tworząc stabilne liniowe struktury.<sup>64</sup> Jednakże, orbitale atomu C znajdują się wyżej energetycznie w porównaniu z O i N, destabilizując związek CUO w porównaniu z pozostałymi isoelektronowymi molekułami. W oparciu o badania teoretyczne wiadomo, że stan podstawowy molekuly CUO to  $^1\Sigma^+$ , który leży bardzo blisko stanu wzbudzonego  $^3\Phi$ .<sup>65-67</sup> Skalarne obliczenia CAS(12,12)SCF (**[H8]**) poprawnie przewidują, że stanem podstawowym układu CUO jest  $^1\Sigma^+$ , który znajduje się 0.71 eV poniżej pierwszego adiabaticznie wzbudzonego stanu  $^3\Phi$ . Różnica pomiędzy tymi stanami spada do 0.60 eV przypadku obliczeń DMRG(14,40).

W publikacji **[H8]**, obecność gazów szlachetnych jest modelowana przez cztery ekwatorialnie umieszczone atomy tak jak przedstawia to Rysunek 11. Krzywe energii potencjalnych uzyskane z metod CASSCF i DMRG są następnie fitowane funkcją uogólnionego Morsa i przedstawione na Rysunku 12(a). Analizując Rysunek 12(a) można zaobserwować stabilizację molekuly CUO podczas koordynacji przez gazy szlachetne. Energia kompleksacji zależy silnie od stanu molekuly i rodzaju liganda. Podczas gdy krzywa energii potencjalnej jest raczej płytka dla macierzy  $\text{Ne}_4$ , dla  $\text{Ar}_4$  jest już dwa razy większa dla wszystkich stanów elektronowych. Ogólnie DMRG przewiduje zwiększone oddziaływanie molekuly CUO z gazami szlachetnymi w porównaniu z CASSCF, co jest bardziej widoczne w przypadku otoczenia  $\text{Ar}_4$  niż  $\text{Ne}_4$ .

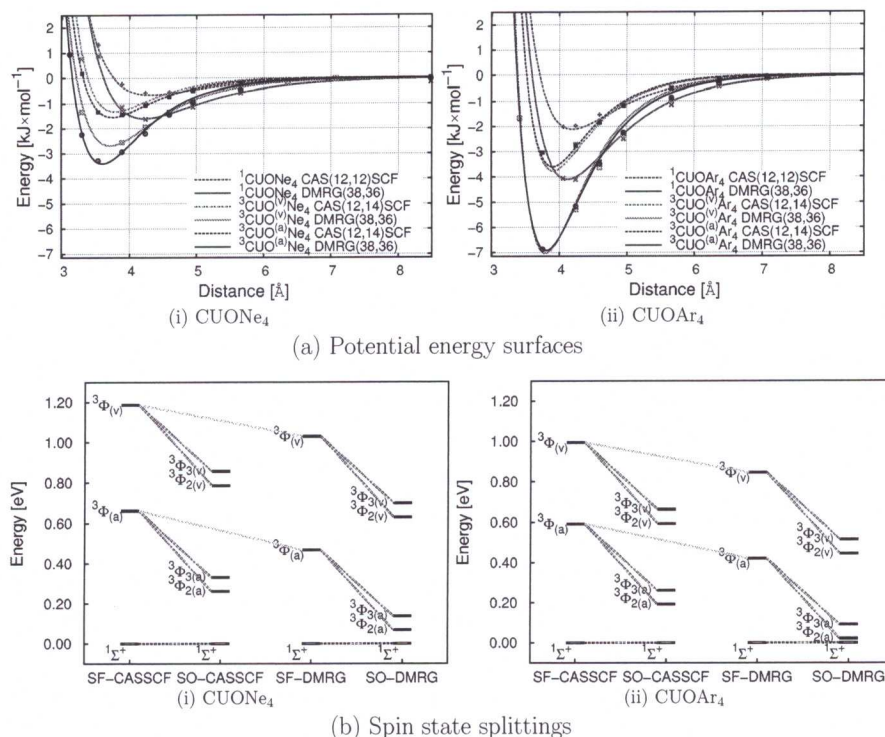
Warto zaznaczyć, że energia oddziaływania jest zbliżona wertykalnie i adiabaticznie wzbudzonych stanach w  $\text{CUOAr}_4$ . Najkrótsze długości wiązań U–Ng występują w przypadku  $^3\Phi$   $\text{CUOAr}_4$ , podczas gdy najdłuższe w przypadku  $^1\Sigma^+$   $\text{CUONe}_4$ . Dla obu wariantów otoczenia  $\text{Ng}_4$ , optymalne wiązanie uzyskane z DMRG są ogólnie krótsze niż uzyskane z CASSCF.

Rysunek 12(b) przedstawia zmiany rozszczepienia stanów pod wpływem obecności gazów szlachetnych. Mimo że adiabaticznie wzbudzone stany są niższe w energii niż stany wzbudzone wertykalnie, to adiabaticznie wyznaczone różnice energetyczne przewidują mniejsze rozszczepienia pomiędzy stanami singletowymi i trypletowymi. CASSCF przewiduje rozszczepienia o wartościach 0.66 eV dla otoczenia  $\text{Ne}_4$  oraz 0.59 eV dla otoczenia  $\text{Ar}_4$ . Podobnie w przypadku spin-free DMRG, różnica pomiędzy stanem singletem i trypletem o wartości 0.47 eV w  $\text{CUONe}_4$  jest zredukowana do



Rysunek 11: Struktura Lewisa dla  $\text{CUONg}_4$ , gdzie  $\text{Ng} = \text{Ne}, \text{Ar}$ .

Paweł Tecmer

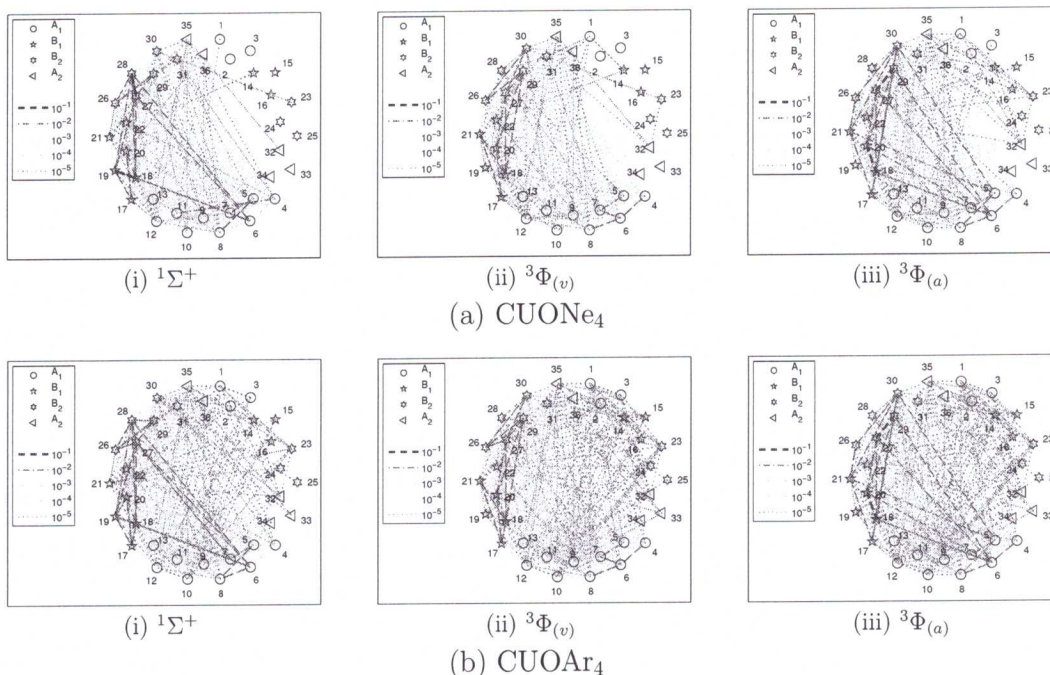


Rysunek 12: Krzywe potencjału energii i różnice energetyczne dla molekuł  $\text{CUONg}_4$ . (a) Zrekonstruowane krzywe potencjałów dla (i)  $\text{CUONe}_4$  oraz (ii)  $\text{CUOAr}_4$  w  $\text{kJ mol}^{-1}$ . (b) Spin-free (SF) i skorygowane oddziaływaniem spin-orbita (SO) rozszczepienia stanów dla (i)  $\text{CUONe}_4$  oraz (ii)  $\text{CUOAr}_4$  w eV.

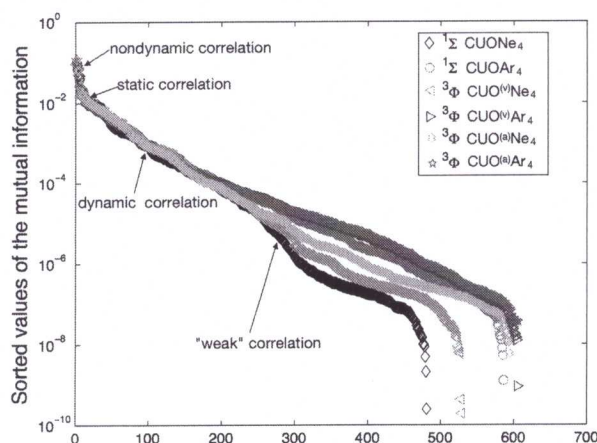
0.42 eV w  $\text{CUOAr}_4$ . Perturbacyjne uwzględnienie korekcji spin-orbita dalej obniża stan  ${}^3\Phi_{2(a)}$  w porównaniu ze stanem  ${}^1\Sigma_0^+$ . Różnica energetyczna pomiędzy stanami  ${}^3\Phi_{2(a)}$  i  ${}^1\Sigma_0^+$  po uwzględnieniu oddziaływania spin-orbita w CASSCF spada odpowiednio do 0.26 eV i 0.19 eV dla  $\text{CUONe}_4$  i  $\text{CUOAr}_4$ , a w DMRG do 0.07 eV i 0.02 eV. W szczególności, różnica energetyczna 0.02 eV jest poniżej dokładności chemicznej, która wynosi około 0.04 eV (albo 4 kJ/mol), a zatem stany  ${}^1\Sigma_0^+$  i  ${}^3\Phi_{2(a)}$  można uważać za równoważne energetycznie, pomiędzy którymi termiczna zmiana spinu ( ${}^1\text{CUOAr}_4 \leftrightarrow {}^3\text{CUO}^{(a)}\text{Ar}_4$ ) jest możliwa. Mimo że kompleksacja molekuly CUO przez gazy szlachetne jest mała, jej efekt na rozszczepienie stanów jest znaczący i wymaga analizy w ramach splątania kwantowego pomiędzy stanami jednoelektronowymi. Rysunek 13 przedstawia wzajemną informację kwantową, która jest oznaczona kolorami: niedynamiczne korelacje elektronowe przez niebieskie linie (wielkości rzędu  $\sim 10^{-1}$ ), statyczne przez czerwone linie (wielkości rzędu  $\sim 10^{-2}$ ), podczas gdy dynamiczne efekty korelacyjne przez zielone linie (wielkości rzędu  $\sim 10^{-3}$ ). Splątanie kwantowe pomiędzy orbitalami molekularnymi  $\text{Ng}_4$  i tymi znajdującymi się na CUO jest znacznie słabsze niż to pomiędzy poszczególnymi orbitalami obecnymi na samym CUO. W szczególności, najsłabsze oddziaływania, to jest, najmniejsza liczba filetowych linii pomiędzy  $\text{Ng}_4$  i CUO jest obecna w przypadku stanu  ${}^1\Sigma^+$  w molekule  $\text{CUONe}_4$ , jednak stopniowo wzrasta przechodząc z  ${}^3\Phi$   $\text{CUO}^{(v)}\text{Ne}_4$  do  ${}^3\Phi$   $\text{CUO}^{(a)}\text{Ne}_4$ .

Paweł Tecmer

Różnice w korelacji pomiędzy orbitalami są bardziej widoczne na Rysunku 14, gdzie wartości wzajemnej informacji kwantowej orbitali są pokazane w malejącej kolejności dla wszystkich badanych układów CUONg<sub>4</sub>. Podczas gdy zanik wielkości  $I_{i,j}$  jest po-



Rysunek 13: Analiza splątania kwantowego CUO-Ng<sub>4</sub> (Ng = Ne, Ar). Wzajemna informacja kwantowa CUONg<sub>4</sub> par orbitali uzyskana dla stanu równowagowego wiązań U–Ng. Pierwsze dwanaście orbitali reprezentuje orbitale molekularne Ng<sub>4</sub>, a pozostałe należą do jednostki CUO.  ${}^3\Phi_{(v)}$ : oznacza stan  ${}^3\Phi$  CUO<sup>(v)</sup>Ng<sub>4</sub>.  ${}^3\Phi_{(a)}$ : oznacza stan  ${}^3\Phi$  CUO<sup>(a)</sup>Ng<sub>4</sub>.



Rysunek 14: Zanik wzajemnej informacji kwantowej CUONe<sub>4</sub> i CUOAr<sub>4</sub> w różnych stanach spinowych.

Paweł Tecmer



dobny dla wszystkich kompleksów CUONg<sub>4</sub> dla wartości  $I_{i,j} \geq 10^{-4}$ , staje się rozróżnialny dla regionu  $I_{i,j} \approx 10^{-4}$ . Zatem różne charaktery splątania orbitali są uzyskane dla małych wartości  $I_{i,j}$ . Wszystkie kompleksy CUO z argonem zawierają więcej słabo skorelowanych orbitali ( $I_{i,j} < 10^{-4}$ ) niż związki CUO w otoczeniu Ne<sub>4</sub>. W dodatku zanik wartości  $I_{i,j}$  jest szybszy dla stanu  $^1\Sigma$  niż dla stanu  $^3\Phi$  molekuly CUO.

Te profile splątania kwantowego są w zgodzie ze zwiększoną głębokością potencjałów przechodząc z  $^3\Phi$  CUO<sup>(v)</sup>Ne<sub>4</sub> do  $^3\Phi$  CUO<sup>(a)</sup>Ar<sub>4</sub> jak pokazano na Rysunku 12(a). Jakościowo i ilościowo odmienne obrazy splątania kwantowego są uzyskane dla związków CUOAr<sub>4</sub>, gdzie silniejsze oddziaływania pomiędzy jednostką CUO i otoczeniem Ar<sub>4</sub> jest obserwowane już dla stanu  $^1\Sigma^+$  i dalej zwiększa się przechodząc z  $^3\Phi$  CUO<sup>(v)</sup>Ar<sub>4</sub> do  $^3\Phi$  CUO<sup>(a)</sup>Ar<sub>4</sub>. Ponieważ oddziaływania CUO z otoczeniem Ne<sub>4</sub> i Ar<sub>4</sub> jest bardzo słabe, pojedyncze entropie orbitali są bliskie zeru, podczas gdy pojedyncze entropie orbitali skoncentrowanych na jednostce CUO są znacznie większe. Duże wartości pojedynczej entropii orbitali wskazują na duży udział statycznych efektów korelacyjnych w molekule CUO. Jednak, należy zwrócić uwagę, że pojedyncze entropie orbitali odpowiadające gazom szlachetnym są większe w przypadku CUOAr<sub>4</sub> niż w przypadku CUONE<sub>4</sub> ze względu na silniejsze oddziaływanie jednostki CUO z otoczeniem Ar<sub>4</sub>. Biorąc pod uwagę fakt, że struktura elektronowa CUO jest w obu przypadkach (CUONE<sub>4</sub> i CUOAr<sub>4</sub>) bardzo podobna, zmiany jakie obserwujemy w pojedynczych entropiach orbitali są wynikiem silniejszego oddziaływania CUO z Ar<sub>4</sub> niż z Ne<sub>4</sub>.

Podsumowując, badania nad splątaniem kwantowym przy użyciu informacji wzajemnej orbitali wskazują na różne rodzaje słabej korelacji, dzięki czemu można wyjaśnić zmianę stanu podstawowego jednostki CUO podczas modyfikacji otoczenia z Ne<sub>4</sub> do Ar<sub>4</sub>. W szczególności, całkowita informacja kwantowa  $I_{\text{tot}}$  zawarta w molekułach CUONE<sub>4</sub> i CUOAr<sub>4</sub> wskazuje na większe splątanie kwantowe orbitali Ar<sub>4</sub> z jednostką CUO niż z otoczeniem Ne<sub>4</sub>.

#### c.4 Różne warianty oddziaływań spin-orbita.

Jest powszechnie wiadomym, że uwzględnienie oddziaływania spin-orbita jest niezmiernie ważne do uzyskania jakości spektroskopowej.<sup>7,68,69</sup> Niestety, dokładne obliczenia relatywistyczne z cztero-komponentowym hamiltonianem Diraca-Kulomba (z uwzględnieniem korelacji elektronowej) są drogie ze względu na konieczność wykonywania transformacji z bazy atomowej do molekularnej. Ten drogi koszt obliczeniowy jest często czynnikiem limitującym badania większych układów z użyciem metod korelacyjnych. Alternatywą mogą być metody dwu-komponentowe, w których mała i duża składowa są rozsprężone, a rozwiązania przedstawione tylko w postaci funkcji dużej składowej.<sup>68</sup> Bardzo interesującym przybliżeniem dwu-komponentowym jest tzw., metoda "eXact 2-Component"<sup>70</sup> (X2C), która umożliwia ściśle rozdzielanie macierzowej reprezentacji Hamiltonianu. Jednakże, w celu skonstruowania rozsprężenia potrzebne są rozwiązania systemu sprężonego. Ta cecha stała się motywacją do rozwoju dwóch schematów obliczeniowych: jednym opartym na rozsprężeniu w polu uśrednionym atomu (AMF, ang. atomic mean-field<sup>71</sup>), i drugiego opartego na molekularnych rozwiązaniach cztero-komponentowych,<sup>72</sup> gdzie oddziaływania dwuelektrowne są przybliżone w oparciu o uśrednione pole molekularne (MMF, ang. molecular mean-field). Przybliżenie AMF ma obliczeniową przewagę nad MMF, ponieważ tylko

Rawet Tecmer

Tablica 1: 15 najniższych wertykalnie wzbudzonych stanów z metody IH-FSCCD dla molekuly  $[\text{UO}_2]^{2+}$  ( $r_{\text{U-O}} = 1.708 \text{ \AA}$ ) w eV.

$\Omega$	charakter (z DC)	DC	DC(G)	X2C/AMF	X2C/MMF	X2C(G)/MMF
$2_g$	65% $\sigma_{1/2u}\phi_{5/2u}$ + 17% $\pi_{1/2u}\phi_{5/2u}$	1.764	1.727	1.741	1.765	1.728
$1_g$	70% $\sigma_{1/2u}\delta_{3/2u}$ + 20% $\pi_{1/2u}\delta_{3/2u}$	1.843	1.801	1.819	1.843	1.801
$3_g$	66% $\sigma_{1/2u}\phi_{5/2u}$ + 18% $\pi_{1/2u}\phi_{5/2u}$	1.919	1.880	1.896	1.919	1.881
$2_g$	47% $\sigma_{1/2u}\delta_{3/2u}$ + 20% $\sigma_{1/2u}\delta_{5/2u}$	2.131	2.085	2.108	2.131	2.085
$3_g$	65% $\sigma_{1/2u}\delta_{5/2u}$ + 22% $\pi_{1/2u}\delta_{5/2u}$	2.514	2.453	2.491	2.513	2.452
$4_g$	72% $\sigma_{1/2u}\phi_{7/2u}$ + 20% $\pi_{1/2u}\phi_{7/2u}$	2.592	2.532	2.571	2.592	2.532
$3_g$	65% $\sigma_{1/2u}\phi_{7/2u}$	2.992	2.938	2.972	2.992	2.938
$2_g$	50% $\sigma_{1/2u}\delta_{5/2u}$ + 22% $\sigma_{1/2u}\delta_{3/2u}$	3.394	3.346	3.374	3.394	3.346
$1_g$	96% $\pi_{3/2u}\phi_{5/2u}$	3.853	3.817	3.829	3.853	3.817
$4_g$	97% $\pi_{3/2u}\phi_{5/2u}$	3.968	3.932	3.945	3.968	3.933
$3_g$	97% $\pi_{3/2u}\delta_{3/2u}$	4.079	4.042	4.056	4.079	4.042
$2_u$	81% $\sigma_{1/2g}\phi_{5/2u}$ + 16% $\sigma_{1/2g}\delta_{3/2u}$	4.084	4.038	4.057	4.084	4.039
$0_g^-$	96% $\pi_{3/2u}\delta_{3/2u}$	4.086	4.049	4.064	4.087	4.049
$0_g^+$	96% $\pi_{3/2u}\delta_{3/2u}$	4.122	4.082	4.098	4.122	4.082
$3_u$	98% $\sigma_{1/2g}\phi_{5/2u}$	4.125	4.079	4.099	4.125	4.080

dwu-elektronowe całki dla dużej składowej są wymagane w procesie SCF, kosztem jednak udziałów wielo-centrowych do oddziaływania spin-orbita.

Kolejnym efektem relatywistycznym wartym przebadania jest oddziaływanie Gaunta,<sup>73</sup> które opisuje magnetyczne oddziaływania pomiędzy prądem spinu jednego elektronu, a orbitalnym prądem drugiego.<sup>68</sup> W publikacji [H6] wszystkie wyżej wymienione poprawki zostały przebadane w oparciu o molekuly  $[\text{UO}_2]^{2+}$ ,  $[\text{NUO}]^+$  oraz NUN. Widma elektronowe z uwzględnieniem oddziaływań spin-orbita z metody IH-FSCCD przy użyciu różnych relatywistycznych hamiltonianów są zebrane w Tabeli 1 dla  $[\text{UO}_2]^{2+}$ , Tabeli 2 dla  $[\text{NUO}]^+$  oraz Tabeli 3 dla NUN. Nisko położone wzbudzenia elektronowe w molekule  $[\text{UO}_2]^{2+}$  są zdominowane przez wzbudzenia z obsadzonych spinorów  $\sigma_{1/2u}^{(O)}$  i  $\pi_{1/2u}^{(O)}$  do niewiązanych spinorów  $\phi_{5/2u}^{(U)}$ ,  $\phi_{7/2u}^{(U)}$ ,  $\delta_{3/2u}^{(U)}$  oraz  $\delta_{5/2u}^{(U)}$ . W górnej części tego widma elektrony są wzbudzane z niżej obsadzonych spinorów  $\sigma_{1/2g}^{(O)}$  oraz  $\pi_{3/2u}^{(O)}$ .

Podobnie jak w przypadku  $[\text{UO}_2]^{2+}$ , także w molekule  $[\text{NUO}]^+$  nisko położonym stanom wzbudzonym towarzyszą przeniesienia elektronów z lekkiego atomu (azotu) do centrum uranu (Tabela 2). W obu przypadkach widma elektronowe są opisane przez wzbudzenia z obsadzonych spinorów  $\sigma_{1/2}^{(N)}$  oraz  $\sigma_{1/2}^{\prime(N)}$  w dolnej jego części i wzbudzenia  $\pi_{3/2}^{(N)}$  oraz  $\pi_{1/2}^{(N)}$ , w górnej części przez wzbudzenia  $\phi_{5/2}^{(U)}$ ,  $\phi_{7/2}^{(U)}$ ,  $\delta_{3/2}^{(U)}$  oraz  $\delta_{5/2}^{(U)}$ . Znaczącą różnicą jest jednak fakt, że najniższe stany wzbudzone w molekule  $[\text{NUO}]^+$  leżą znacznie niżej (o około 0.7 eV) niż w molekule  $[\text{UO}_2]^{2+}$ .

Stany elektronowe w molekule NUN znacznie odbiegają od tych obserwowanych w molekułach  $[\text{UO}_2]^{2+}$  i  $[\text{NUO}]^+$ , gdyż posiadają znaczącą naturę wielo-referencyjną (Tabela 3) i wykazują relatywnie niski stan ( $0_u^+$  o wielkości 2.7 eV), w którym elektrony mogą być wzbudzone wyłącznie z atomów azotu. Dla przebadanego szeregu isoelektronowych molekuł, osiem najniższych położonych wzbudzeń elektronowych ma miejsce z podobnych spinorów uranu (Tabele 2 i 3) i ma tę samą kolejność wzglę-

Paweł Tecmer

Tablica 2: 15 najniższych wertykalnie wzbudzonych stanów z metody IH-FSCCD dla molekuly  $[\text{NUO}]^+$  ( $r_{\text{U-O}} = 1.761 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{U-N}} = 1.698 \text{ \AA}$ ) w eV.

$\Omega$	charakter (z DC)	DC	DC(G)	X2C/AMF	X2C/MMF	X2C(G)/MMF
2	71% $\sigma_{1/2}\phi_{5/2} + 15\% \sigma'_{1/2}\phi_{5/2}$	1.018	0.987	1.001	1.020	0.992
3	69% $\sigma_{1/2}\phi_{5/2}$	1.147	1.114	1.130	1.149	1.120
1	68% $\sigma_{1/2}\delta_{3/2} + 15\% \sigma'_{1/2}\delta_{3/2}$	1.215	1.179	1.197	1.216	1.183
2	54% $\sigma_{1/2}\delta_{3/2}$	1.440	1.401	1.423	1.441	1.405
4	72% $\sigma_{1/2}\phi_{7/2} + 15\% \sigma'_{1/2}\phi_{7/2}$	1.778	1.725	1.762	1.779	1.728
3	69% $\sigma_{1/2}\delta_{5/2}$	1.811	1.758	1.794	1.811	1.760
3	62% $\sigma_{1/2}\phi_{7/2}$	2.101	2.052	2.086	2.102	2.056
2	57% $\sigma_{1/2}\delta_{5/2}$	2.361	2.316	2.345	2.362	2.319
1	96% $\pi_{3/2}\phi_{5/2}$	2.656	2.621	2.640	2.662	2.630
4	97% $\pi_{3/2}\phi_{5/2}$	2.743	2.708	2.726	2.748	2.716
3	83% $\pi_{1/2}\phi_{5/2}$	2.932	2.894	2.918	2.937	2.903
0 <sup>-</sup>	93% $\pi_{3/2}\delta_{3/2}$	2.947	2.911	2.932	2.953	2.919
3	88% $\pi_{3/2}\delta_{3/2}$	2.987	2.950	2.971	2.992	2.958
0 <sup>+</sup>	93% $\pi_{3/2}\delta_{3/2}$	2.988	2.949	2.973	2.993	2.957
2	82% $\pi_{1/2}\phi_{5/2}$	3.016	2.966	2.991	3.010	2.974

Tablica 3: 15 najniższych wertykalnie wzbudzonych stanów z metody IH-FSCCD dla molekuly NUN ( $r_{\text{U-N}} = 1.739 \text{ \AA}$ ) w eV.

$\Omega$	charakter (z DC)	DC	DC(G)	X2C/AMF	X2C/MMF	X2C(G)/MMF
2 <sub>g</sub>	52% $\sigma_{1/2u}\phi_{5/2u} + 26\% \pi_{1/2u}\phi_{5/2u}$	0.956	0.923	0.936	0.957	0.927
3 <sub>g</sub>	50% $\sigma_{1/2u}\phi_{5/2u} + 24\% \pi_{1/2u}\phi_{5/2u}$	1.103	1.068	1.083	1.103	1.072
1 <sub>g</sub>	45% $\sigma_{1/2u}\delta_{3/2u} + 20\% \pi_{1/2u}\delta_{3/2u}$	1.134	1.094	1.106	1.134	1.098
2 <sub>g</sub>	30% $\sigma_{1/2u}\delta_{3/2u} + 15\% \pi_{1/2u}\delta_{3/2u}$	1.398	1.355	1.374	1.398	1.358
4 <sub>g</sub>	49% $\sigma_{1/2u}\phi_{7/2u} + 23\% \pi_{1/2u}\phi_{7/2u} + 16\% \sigma_{1/2u}\phi'_{7/2u}$	1.699	1.645	1.680	1.698	1.646
3 <sub>g</sub>	43% $\sigma_{1/2u}\delta_{5/2u} + 20\% \pi_{1/2u}\delta_{5/2u}$	1.757	1.704	1.739	1.757	1.705
3 <sub>g</sub>	38% $\sigma_{1/2u}\phi_{7/2u} + 22\% \pi_{1/2u}\phi_{7/2u}$	2.076	2.028	2.059	2.076	2.029
2 <sub>g</sub>	33% $\sigma_{1/2u}\delta_{5/2u} + 17\% \pi_{1/2u}\delta_{5/2u}$	2.519	2.476	2.502	2.519	2.478
1 <sub>u</sub>	40% $\sigma_{1/2u}\delta_{3/2g} + 24\% \pi_{1/2u}\delta_{3/2g}$	2.669	2.696	2.680	2.669	2.696
0 <sub>u</sub> <sup>+</sup>	41% $\sigma_{1/2u}\sigma_{1/2g} + 30\% \pi_{1/2u}\sigma_{1/2g}$	2.709	2.757	2.740	2.709	2.755
1 <sub>u</sub>	41% $\pi_{3/2u}\sigma'_{1/2g} + 29\% \pi'_{3/2u}\sigma'_{1/2g}$	2.711	2.759	2.743	2.711	2.757
1 <sub>g</sub>	80% $\pi_{3/2u}\phi_{5/2u}$	2.711	2.675	2.690	2.711	2.679
2 <sub>u</sub>	34% $\sigma_{1/2u}\delta_{3/2g} + 24\% \pi_{1/2u}\delta_{3/2g}$	2.749	2.767	2.758	2.749	2.768
4 <sub>g</sub>	84% $\pi_{3/2u}\phi_{5/2u}$	2.844	2.808	2.823	2.844	2.811
2 <sub>u</sub>	73% $\sigma_{1/2g}\phi_{5/2u}$	2.895	2.857	2.875	2.895	2.860

dem liczby  $\Omega$ , jednak w przypadku NUN i  $[\text{NUO}]^+$  wzbudzenia te są obniżone przez około 0.7–0.8 eV w porównaniu z tymi w molekule  $[\text{UO}_2]^{2+}$ . Wyróżniające w strukturze elektronowej NUN względem  $[\text{NUO}]^+$  oraz  $[\text{UO}_2]^{2+}$  są wzbudzenia z obsadzonych spinorów, które są zdelokalizowane na atomach uranu i azotu oraz w najniższych nieobsadzonych spinorach. Najlepiej można to zrozumieć porównując struktury elektronowe uranu(V): podczas gdy molekuly  $[\text{UO}_2]^+$  i NUN mają tę samą konfigurację elektronową stanu podstawowego (odpowiednio  $\sigma_{1/2u}^2\phi_{5/2u}^1$  oraz  $\sigma_{1/2}^2\phi_{5/2}^1$ ) i w obu przypadkach wzbudzenia mają miejsce ze spinorów  $\phi$  oraz  $\delta$  atomu uranu(V), to układ  $\text{NUN}^-$  jest opisany inną konfiguracją elektronową stanu podstawowego ( $\sigma_{1/2u}^2\sigma_{1/2g}^1$ ) oraz inny rodzaj spinorów jest odpowiedzialny za najniższe wzbudzenia.

Wzbudzenia elektronowe uzyskane z hamiltonianem DC oraz z przybliżonych hamil-

Paweł Tecmer

tonianów X2C/AMF i X2C/MMF są bardzo zbliżone dla wszystkich przebadanych układów. Ogólnie, zgodność danych uzyskanych z hamiltonianów X2C/MMF i DC jest bardzo dobra dla wszystkich molekuł, a różnice nie przekraczają zwykle 0.002 eV (Tabele 1–3). Mimo to zaletą podejścia X2C/MMF nad DC jest zredukowany czas CPU potrzebny do przeprowadzenia transformacji cztero-indeksowej dla skorelowanych obliczeń. Błędy wynikające z przybliżenia X2C/AMF są rzędu 0.03 eV, a zatem są do zaakceptowania mając na uwadze dalsze oszczędności CPU. Obecność oddziaływań Gaunta w hamiltonianie DC przyczynia się do zmian w widmach elektronowych na poziomie 0.03–0.07 eV dla wszystkich przebadanych molekuł. Warto zaznaczyć, że wyniki uzyskane z hamiltonianem X2C(G)/MMF są prawie nieodróżnialne od referencyjnych danych DC(G).

### c.5 Połączenie teorii z eksperymentem.

Tlenek toru (ThO) to molekula o dużym znaczeniu w poszukiwaniu elektronowego momentu dipolowego (eEDM).<sup>74,75</sup> Powodem tego jest wzmożona aktywność badawcza grup teoretycznych i eksperymentalnych mających na celu wiarygodny opis stanów wzbudzonych elektronowo w molekule ThO. Ten rodzaj informacji jest niezbędny do oszacowania dolnej granicy stałego elektrycznego momentu magnetycznego dla wzbudzenia pomiędzy stanami  $X^1\Sigma^+$  i  $H^1\Delta_1$  w molekule ThO. Ostatnio Heaven i współpracownicy<sup>74,76</sup> wyznaczyli molekułę ThS jako nowego potencjalnego kandydata w poszukiwaniu eEDM. Ich wstępne wyniki obliczeń *ab initio* potwierdzają doświadczalne przypuszczenia.<sup>74</sup> To właśnie stanowiło podstawę do przebadanie struktur elektronowych molekuł ThO i ThS przy użyciu relatywistycznej metody sprzężonych klasterów. Należy nadmienić, że nadrzędnym celem pracy [H1] nie jest

Tablica 4: Wpływ liczby skorelowanych elektronów ( $N_{\text{corr}}$ ) na równowagową długość wiązania ( $r_e$ ), częstości wibracyjne ( $\omega_e$ ), a także stałą siłową ( $f$ ) w molekułach ThO i ThS przy użyciu bazy dyall.v3z.

	Metoda	$N_{\text{corr}}$	$r_e$ [Å]	$\omega_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	$f$ [N/m]
ThO	CCSD	28	1.838	921	748.6
	CCSD	34	1.837	922	749.6
	CCSD	50	1.837	922	749.3
	CCSD(T)	28	1.848	894	704.0
	CCSD(T)	34	1.848	894	705.3
	CCSD(T)	50	1.848	894	705.1
ThS	CCSD	28	2.348	496	407.3
	CCSD	34	2.348	496	407.1
	CCSD	44	2.347	496	407.9
	CCSD	58	2.347	496	408.0
	CCSD(T)	28	2.357	482	384.4
	CCSD(T)	34	2.356	482	384.0
	CCSD(T)	44	2.355	482	385.1
	CCSD(T)	58	2.355	483	385.1

Paweł Tecmer

bezpośrednie wyznaczenie dolnej granicy dla eEDM, ale wglębna analiza struktur elektronowych molekuł ThO i ThS, wskazując ich różnice i podobieństwa.

Ponieważ liczba elektronów w badanych układach jest duża, należy znaleźć kompromis i korelować tylko chemicznie najważniejszą ich część. Parametry spektroskopowe z CCSD i CCSD(T) dla molekuł ThO i ThS wyliczone dla zmiennej liczby skorelowanych elektronów przedstawiono w Tabeli 4. Analizując dane z Tabeli 4 można zauważyć, że w przypadku molekuły ThO wystarczy skorelować 34 elektrony (spinory  $5p$ ,  $5d$ ,  $6s$ ,  $6p$  i  $7s$  toru oraz  $2s$  i  $2p$  tlenu), gdyż większa liczba skorelowanych elektronów nie powoduje zmian w stałych spektroskopowych.

Również w przypadku molekuły ThS, optymalnym wyborem wydaje się liczba 34 skorelowanych elektronów, gdyż korelacja dodatkowych elektronów nie ma znaczącego wpływu na stałe spektroskopowe. Spinory molekularne w ThS są podobne do tych w ThO z tą tylko różnicą, że spinory  $5p$  toru są zastąpione obecnością spinorów  $2p$  siarki. Warto zauważyć, że obecność spinorów toru  $4f$  w przestrzeni korelacyjnej nie wpływa znacząco na stałe spektroskopowe ThO i ThS. Zatem we wszystkich obliczeniach zaprezentowanych w pracy [H1], korelowano 34 elektrony (32 w przypadku podwójnie naładowanych molekuł, *vide infra*) w obliczeniach sprzężonych klastrów.

W Tabeli 5 przebadano wpływ wielkości bazy na stałe spektroskopowe stanu podstawowego ThO i ThS. Jak wynika ze zgromadzonych wyników, baza jakości triple zeta wystarcza do uzyskania dobrych wyników dla obu molekuł. Porównując wyniki uzyskane z triple zeta z ekstrapolowanymi do limitu bazy widzimy jedynie nieznaczne zmiany w stałych spektroskopowych (Tabela 5). Wyjątkiem jest jedynie optymalna

Tablica 5: Wpływ wielkości bazy na długości wiązań równowagowych ( $r_e$ ), częstości wibracyjne ( $\omega_e$ ), a także stałe siłowe ( $f$ ) dla ThO i ThS z 34 elektronami skorelowanymi.

	Metoda	Baza Th/{O,S}	$r_e$ [Å]	$\omega_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	$f$ [N/m]
ThO	CCSD	dyall.v3z/dyall.v3z	1.837	922	749.6
	CCSD	dyall.v3z/cc-pVTZ	1.837	924	752.2
	CCSD	dyall.v4z/cc-pVQZ	1.833	924	752.7
	CCSD	CBS	1.831	924	753.3
	CCSD(T)	dyall.v3z/dyall.v3z	1.848	894	705.3
	CCSD(T)	dyall.v3z/cc-pVTZ	1.848	896	708.4
	CCSD(T)	dyall.v4z/cc-pVQZ	1.844	896	708.0
	CCSD(T)	CBS	1.842	896	707.8
ThS	CCSD	dyall.v3z/dyall.v3z	2.348	496	407.1
	CCSD	dyall.v3z/cc-pVTZ	2.348	497	409.3
	CCSD	dyall.v4z/cc-pVQZ	2.341	499	412.8
	CCSD	CBS	2.337	501	415.9
	CCSD(T)	dyall.v3z/dyall.v3z	2.356	482	384.0
	CCSD(T)	dyall.v3z/cc-pVTZ	2.356	483	386.5
	CCSD(T)	dyall.v4z/cc-pVQZ	2.349	486	390.4
	CCSD(T)	CBS	2.345	488	393.6

Paweł Teunier

długość wiązania w ThS, która zmienia się o 0.011 Å dla CCSD i CCSD(T).

W Tabeli 6 zestawiono nowe teoretyczne stałe spektroskopowe dla ThO i przyrównano je do istniejących danych doświadczalnych i teoretycznych. Widać, że wyniki uzyskane z CCSD i CCSD(T) pokrywają się z doświadczeniem, przewyższając jednocześnie standardowe metody takie jak CASSCF/MRCI i CASPT2. Ekstrapolacja do limitu bazy zbliża długości wiązań CCSD(T) (1.842 Å) do wartości doświadczalnej 1.840 Å. Obie częstotliwości wibracyjne uzyskane z CCSD przeszacowują dane doświadczalne o około 30 cm<sup>-1</sup>. Uwzględnienie wzbudzeń potrójnych w ramach CCSD(T) zbliża charakterystyczne częstotliwości wibracyjne do doświadczalnych (879–896 cm<sup>-1</sup>).

W Tabeli 7 zestawione zostały stałe spektroskopowe dla ThS. Częstotliwości wibracyjne uzyskane z CCSD i CCSD(T) są w bardzo dobrej zgodności z wartościami doświadczalnymi, w szczególności w przypadku CCSD(T). Wartości 483 i 488 cm<sup>-1</sup> uzyskane z CCSD(T) bardzo dobrze pasują do doświadczalnych wartości 475 i 479 cm<sup>-1</sup>.

Porównując dane spektroskopowe dla stanu podstawowego w ThO i ThS, widzimy, że długość wiązania Th–S jest około 0.51 Å dłuższa niż Th–O. Tak znacząca różnica może być wyjaśniona przez dużą sferę atomu siarki, około dwukrotnie większa niż tlenu. Stała siłowa ThO jest około dwukrotnie większa w przypadku ThS (705 vs. 385 N/m), zatem siła wiązania Th–O jest w przybliżeniu dwukrotnie większa dla Th–S.

Tabela 8 przedstawia adiabatyczne elektronowe widmo molekuly ThO. Obliczone energie wzbudzeń ThO są zdominowane przez transfer elektronu z obsadzonego spinoru 7s do nieobsadzonych spinorów 6d i 7p toru. Skład poszczególnych spinorów zmienia się jednak wraz ze zmianą długości wiązania. Ogólnie, widmo elektronowe ThO można podzielić na trzy bloki. Pierwszy z nich obejmuje wzbudzenia ze spinorów 6d w zakresie 5 000–8 500 cm<sup>-1</sup>. Analiza Mullikana wskazuje, że nieobsadzone

Tablica 6: Długości wiązań równowagowych ( $r_e$ ) oraz częstotliwości wibracyjne ( $\omega_e$ ) dla stanu podstawowego  $^1\Sigma^+$  ThO.

Metoda	$r_e$ [Å]	$\omega_e$ [cm <sup>-1</sup> ]
<b>Eksperyment</b>		
PFI-ZEKE (gaz) <sup>77</sup>	1.840	
MW (gaz) <sup>78</sup>	1.840	
Electron Spec. (gaz) <sup>79</sup>		896
IR Ne matrix <sup>80</sup>		887
IR Ar matrix <sup>81</sup>		879
<b>Teoria</b>		
DFT/B3PW91 <sup>77</sup>	1.846	898
CASSCF/MRCI <sup>82</sup>	1.862	867
Spin Orbit CASPT2 <sup>83</sup>	1.862	856
Spin Free CASPT2 <sup>84</sup>	1.861	879
<b>Obecna praca</b>		
CCSD/dyall.v3z	1.837	922
CCSD/CBS	1.831	924
CCSD(T)/dyall.v3z	1.848	894
CCSD(T)/CBS	1.842	896

Paweł Tecmer

Tablica 7: Długości wiązań równowagowych ( $r_e$ ) oraz częstości wibracyjne ( $\omega_e$ ) dla stanu podstawowego  $^1\Sigma^+$  ThS.

Metoda	$r_e[\text{Å}]$	$\omega_e[\text{cm}^{-1}]$
<b>Eksperyment</b>		
IR <sup>85</sup>		475
Electron Spec. (gaz) <sup>86</sup>		479(1)
<b>Teoria</b>		
B3LYP <sup>87</sup>	2.349	481
B3PW91 <sup>85</sup>	2.341	479
CASSCF/MRCI <sup>86</sup>	2.363	477
<b>Obecna praca</b>		
CCSD/dyall.v3z	2.348	496
CCSD/CBS	2.337	501
CCSD(T)/dyall.v3z	2.356	482
CCSD(T)/CBS	2.345	488

spinory mają dominujące wkłady do spinorów  $\delta$  w tym zakresie spektrum. W tej części widma długości wiązań są wydłużone o około 0.01–0.02 Å, a częstości wibracyjne obniżone o około 40  $\text{cm}^{-1}$  względem stanu podstawowego. W drugim bloku widma, który obejmuje zakres od 10 000 do 13 000  $\text{cm}^{-1}$  elektrony są wzbudzone na spinor  $7p$ . Wszystkie długości wiązań równowagowych są znacznie dłuższe niż w pierwszym bloku widma ThO (Tabela 8). W trzecim bloku widma, który sięga 18 000  $\text{cm}^{-1}$ , znajdują się wzbudzenia do mieszanych spinorów  $6d$  i  $7p$ . W tej części widma obserwujemy większe zmiany w długościach wiązań równowagowych i wartościach częstości wibracyjnych w zależności od użytego modelu teoretycznego. Ogólnie, wzbudzenia uzyskane z IHFSCC(1,1) są za niskie a z IHFSCC(0,2) za wysokie w porównaniu z danymi eksperymentalnymi.

Porównując stałe spektroskopowe uzyskane z IHFSCC(1,1) i z IHFSCC(0,2) widzimy, że obie metody dają podobne wyniki. Różnica pomiędzy nimi jest najmniejsza w

Tablica 8: Widma elektronowe spin-orbita molekuly ThO. Adiabatyczne energie wzbudzeń,  $T_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), długości wiązań,  $r_e$  (Å) oraz częstości wibracyjne,  $\omega_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Stan	IHFSCC(1,1)			IHFSCC(0,2)			SO-CASPT2 <sup>83</sup>			Eksperyment		
	$T_e[\text{cm}^{-1}]$	$r_e[\text{Å}]$	$\omega_e[\text{cm}^{-1}]$	$T_e[\text{cm}^{-1}]$	$r_e[\text{Å}]$	$\omega_e[\text{cm}^{-1}]$	$T_e[\text{cm}^{-1}]$	$r_e[\text{Å}]$	$\omega_e[\text{cm}^{-1}]$	$T_e[\text{cm}^{-1}]$	$r_e[\text{Å}]$	$\omega_e[\text{cm}^{-1}]$
$0^+(X)$	0	1.837	922	0	1.841	922	0	1.866	856	0	1.840	896
1 (H)	5 168	1.854	885	6 017	1.855	885	5 549	1.882	823	5 317	1.858	857
2 (Q)	6 086	1.853	886	6 866	1.854	886	6 693	1.880	828	6 128	1.856	858
3 (W)	7 694	1.852	887	8 438	1.852	889	8 408	1.878	835	8 600	-	-
$0^-$	10 701	1.861	857	10 911	1.857	882	10 370	1.901	784	-	-	-
$0^+(A)$	11 699	1.862	910	11 292	1.857	882	10 388	1.902	783	10 601	1.867	846
1 (B)	-	-	-	12 056	1.859	879	11 181	1.905	776	11 129	1.864	843
2	12 803	1.849	885	12 732	1.852	886	12 891	1.900	774	-	-	-
1 (C)	14 451	1.866	859	16 188	1.864	869	14 112	1.914	779	14 490	1.870	825
2	14 997	1.859	872	14 533	1.857	883	14 640	1.872	853	-	-	-
1 (D)	-	-	-	17 644	1.862	874	19 813	1.914	701	15 946	1.866	839
$0^-$	16 982	1.888	822	18 016	1.868	855	20 188	1.879	866	-	-	-
$0^+(E)$	14 370	1.868	855	17 280	1.859	875	17 912	1.902	781	16 320	1.867	829
2 (G)	-	-	-	-	-	-	17 339	1.920	759	18 010	1.882	809

Paweł Teamer

wolnej części spektrum ThO i zwiększa się idąc w kierunku wyższych wzbudzeń. Obie metody przewidują tę samą kolejność stanów wzbudzonych, różnice w energii wzbudzeń nie przekraczają zwykle  $1\,000\text{ cm}^{-1}$ .

Wszystkie dane uzyskane z FSCC zgadzają się raczej dobrze z danymi doświadczalnymi zebranymi w Tabeli 8. W szczególności, różnice w częstościach drgań nie przekraczają  $50\text{ cm}^{-1}$ , w długościach wiązań  $0.005\text{ \AA}$ . Można się spodziewać, że te różnice pochodzą od braku wzbudzeń potrójnych w modelu (*vide supra* porównanie wyników CCSD i CCSD(T)).

Adiabatyczne energie wzbudzeń w molekułe ThS są pokazane w Tabeli 9. Podobnie, jak w przypadku ThO, widmo ThS również można podzielić na trzy charakterystyczne bloki. W najniższym położonym bloku wzbudzenia następują ze spinorów  $7s$  do spinorów  $6d$  w zakresie  $2\,500\text{--}8\,000\text{ cm}^{-1}$ . Pomimo że energie wzbudzeń ThS mają podobny charakter i tę samą symetrię co ThO, są położone o około  $2\,000\text{ cm}^{-1}$  niżej. Podobnie jak w przypadku ThO, długość wiązań równowagowych stanów wzbudzonych wydłuża się o około  $0.02\text{ \AA}$ , a częstości wibracyjnych obniża o około  $20\text{ cm}^{-1}$  względem stanu podstawowego. W drugiej części widma ThS, obejmującej zakres od  $8\,500$  do  $12\,000\text{ cm}^{-1}$ , wiązania są wydłużone o około  $0.02\text{ \AA}$ . Ponadto, rozszczepienie pomiędzy pierwszą parą stanów  $0^+$  i  $0^-$  jest obniżone przez około  $400\text{ cm}^{-1}$  w porównaniu z  $1\,000\text{ cm}^{-1}$  w molekułe ThO. Pozostała część widma ThS mieści się w trzecim bloku. Tutaj podobnie jak w ThO, obserwujemy większą czułość stałych spektroskopowych w stosunku do użytych metod. Ogólnie, zgodność pomiędzy widmami elektronowymi uzyskanymi z sektorów (1,1) i (0,2) przestrzeni Focka jest mniej zadowalająca niż w przypadku ThO. Największe różnice pomiędzy dwoma wariantami występują w dolnej części widma i sięgają wielkości  $2\,000\text{ cm}^{-1}$  (Tabela 9). Jest to o tyle zaskakujące, że w tej części widma funkcja falowa IHFSCC(1,1) i IHFSCC(0,2) jest niemalże nieodróżnialna. Zatem, można przypuszczać, że efekty relaksacyjne są bardziej ważne w  $\text{ThS}^{2+}$  niż w  $\text{ThO}^{2+}$ .

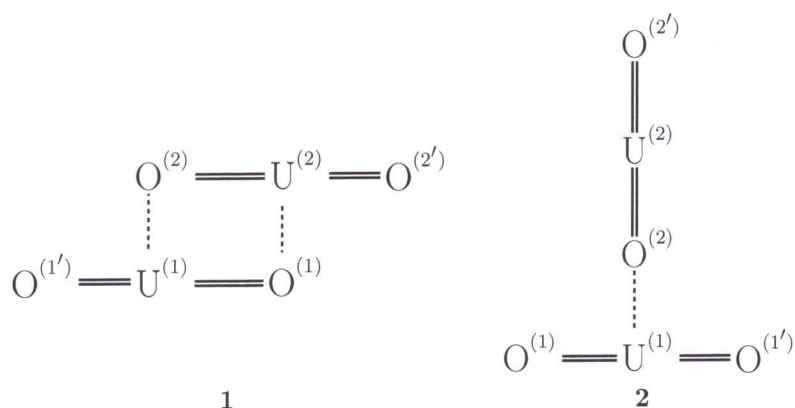
Podsumowując, badania zaprezentowane w [H1] sugerują, że aplikacja metody IHFSCC(0,2) dla jonowo związanych molekuł ThO i ThS powinna dostarczać jakościowo

Tablica 9: Widma elektronowe spin-orbita molekuły ThS. Adiabatyczne energie wzbudzeń,  $T_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), długości wiązań,  $r_e$  ( $\text{\AA}$ ) oraz częstości wibracyjne,  $\omega_e$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Stany	IHFSCC(1,1)			IHFSCC(0,2)			SO-MRCI <sup>86</sup>		
	$T_e[\text{cm}^{-1}]$	$r_e[\text{\AA}]$	$\omega_e[\text{cm}^{-1}]$	$T_e[\text{cm}^{-1}]$	$r_e[\text{\AA}]$	$\omega_e[\text{cm}^{-1}]$	$T_e[\text{cm}^{-1}]$	$r_e[\text{\AA}]$	$\omega_e[\text{cm}^{-1}]$
0	0	2.348	497	0	2.344	506	0	2.363	477
1	2 616	2.377	475	4 624	2.367	492	3 940	2.394	454
2	3 642	2.376	475	5 572	2.366	493	4 856	2.393	453
3	5 344	2.374	478	7 197	2.364	495	5 811	2.391	455
$0^-$	8 742	2.400	452	9 961	2.374	483	-	-	-
$0^+$	9 108	2.403	448	10 291	2.374	483	-	-	-
1	-	-	-	10 964	2.377	478	-	-	-
2	11 145	2.390	437	12 245	2.369	486	-	-	-
2	12 723	2.395	484	13 852	2.375	481	-	-	-
1	-	-	-	14 696	2.386	464	-	-	-
$0^+$	16 090	2.413	450	15 655	2.391	455	-	-	-
$0^-$	18 218	2.427	444	16 675	2.389	460	-	-	-

Paweł Tecmer





Rysunek 15: Struktury Lewisa: diamentowa (1) i w kształcie litery T (2) klastrow utworzonych przez oddziaływania pomiędzy uranami.

poprawnych i kompletnych widm elektronowych. Jest to w szczególności użyteczne w przypadkach gdy widma elektronowe IHFSCC(1,1) nie zbiegają się.

### c.6 W kierunku wiarygodnego modelowania dużych związków aktywności.

Jak już wcześniej wspomniano, molekula  $[\text{UO}_2]^{2+}$ , znana również pod nazwą uranylu(VI), jest najbardziej stabilnym i obszernie występującym tlenkiem aktywności, obecnym w większych związkach uranu.<sup>64,88</sup> Cechą charakterystyczną  $[\text{UO}_2]^{2+}$  jest długość wiązań U–O (około 1.78 Å), liniowa geometria ( $\angle (\text{O}–\text{U}–\text{O}) = 180^\circ$ ) oraz unikatowe symetryczne i asymetryczne częstości drgań wibracyjnych. Ponieważ symetryczne drgania rozciągające  $\nu_1$  ( $\Sigma_g^+$ ) w uranylu(VI) są zakazane w IR, w asymetrycznym otoczeniu posiadają słabą absorpcję w rejonie od 800 do 900  $\text{cm}^{-1}$ . Asymetryczne drgania rozciągające  $\nu_3$  ( $\Sigma_u^+$ ) są jednak dozwolone w IR i zwykle obserwowane w rejonie od 900 do 1050  $\text{cm}^{-1}$ . Częstości drgań asymetrycznych  $\nu_3$  są

Tablica 10: Parametry strukturalne klastrow CCI o strukturze diamentowej uzyskane z funkcjonalem BP86. Długości wiązań w Å, a kąty w stopniach ( $^\circ$ ). Wiązania  $d_{\text{U}(1)-\text{O}(1')}$  i  $d_{\text{U}(1)-\text{O}(2')}$  są odpowiednio równe  $d_{\text{U}(2)-\text{O}(2')}$  i  $d_{\text{U}(2)-\text{O}(1')}$ .

Związek	$d_{\text{U}(1)-\text{O}(1)}$	$d_{\text{U}(1)-\text{O}(1')}$	$d_{\text{U}(1)-\text{U}(2)}$	$d_{\text{U}(1)-\text{O}(2)}$	$\angle_{\text{O}(1)-\text{U}(1)-\text{O}(1')}$
$[(\text{UO}_2)_2]_{[M=1]}^{4+}$	1.81	1.72	3.47	2.38	179.2
$[(\text{UO}_2)_2]_{[M=3]}^{4+}$	1.81	1.75	3.69	2.55	171.8
$[(\text{UO}_2)_2]_{[M=5]}^{4+}$	1.85	1.78	3.50	2.41	178.5
$[(\text{UO}_2)_2]_{[M=2]}^{3+}$	1.85	1.74	3.40	2.33	178.6
$[(\text{UO}_2)_2]_{[M=4]}^{3+}$	1.86	1.79	3.58	2.44	172.7
$[(\text{UO}_2)_2]_{[M=1]}^{2+}$	1.91	1.78	3.32	2.27	177.7
$[(\text{UO}_2)_2]_{[M=3]}^{2+}$	1.92	1.79	3.38	2.28	179.9
$[(\text{UO}_2)_2]_{[M=5]}^{2+}$	1.96	1.82	3.35	2.26	176.6

Paweł Tecmer

Tablica 11: Parametry strukturalne klastrów CCI w kształcie litery T uzyskane z funkcjonałem BP86. Długości wiązań w Å, a kąty w stopniach ( $^{\circ}$ ). Wiązania  $d_{U(1)-O(1)}$  i  $d_{U(1)-O(1')}$  są równe we wszystkich klastrach.

Związek	$d_{U(1)-O(1)}$	$d_{U(2)-O(2)}$	$d_{U(2)-O(2')}$	$d_{U(1)-O(2)}$	$\angle_{O(1)-U(1)-O(1')}$
$[(UO_2)_2]_{[M=1]}^{4+}$	1.73	1.77	1.71	2.49	177.0
$[(UO_2)_2]_{[M=3]}^{4+}$	1.73	1.81	1.78	2.44	177.6
$[(UO_2)_2]_{[M=5]}^{4+}$	1.77	1.83	1.79	2.37	179.2
$[(UO_2)_2]_{[M=2]}^{3+}$	1.75	1.86	1.75	2.28	179.1
$[(UO_2)_2]_{[M=4]}^{3+}$	1.79	1.90	1.75	2.22	176.1
$[(UO_2)_2]_{[M=1]}^{2+}$	1.79	1.87	1.78	2.30	177.7
$[(UO_2)_2]_{[M=3]}^{2+}$	1.79	1.87	1.78	2.32	178.1
$[(UO_2)_2]_{[M=5]}^{2+}$	1.80	1.91	1.86	2.32	177.0

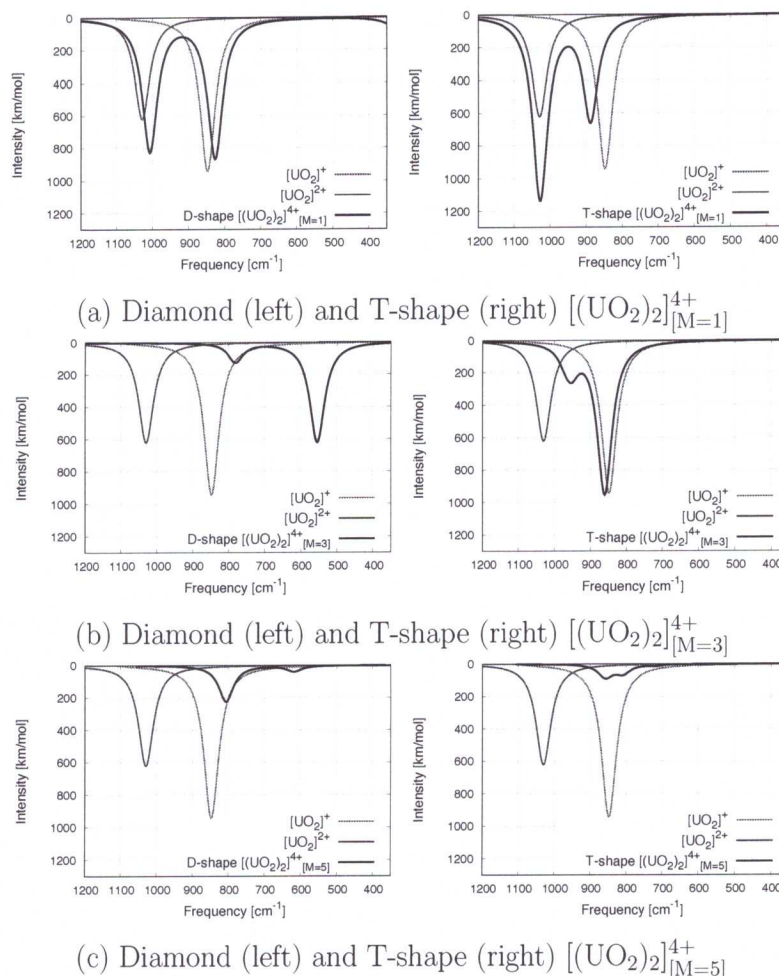
Tablica 12: Stabilność struktur diamentowej i w kształcie litery T w kcal/mol (z obliczeń z funkcjonałem PBE0 oraz relatywistycznym hamiltonianem ZORA). Względne różnice związków o zadanym ładunku 4+, 3+ i 2+ są przeskalowane do najbardziej stabilnych w danej grupie.

Związek	Diamond	T-shape
$[(UO_2)_2]_{[M=1]}^{4+}$	20.5	0.0
$[(UO_2)_2]_{[M=3]}^{4+}$	100.6	57.5
$[(UO_2)_2]_{[M=5]}^{4+}$	168.4	117.6
$[(UO_2)_2]_{[M=2]}^{3+}$	21.0	0.0
$[(UO_2)_2]_{[M=4]}^{3+}$	111.4	57.4
$[(UO_2)_2]_{[M=1]}^{2+}$	39.2	48.4
$[(UO_2)_2]_{[M=3]}^{2+}$	27.6	0.0
$[(UO_2)_2]_{[M=5]}^{2+}$	60.4	88.0

zazwyczaj używane do identyfikacji fragmentu uranylu(VI) w większych związkach zawierających uran.<sup>89–93</sup> Oprócz tego, uranyl(VI) charakteryzuje się widmem absorpcyjnym ( $\sigma \rightarrow \phi$  i  $\sigma \rightarrow \delta$ ) w zakresie od 2.2 do 3.2 eV (400–550 nm).<sup>28,63</sup>

Pomimo unikatowych charakterystyk, eksperymentalna identyfikacja jednostki  $[UO_2]^{2+}$  jest utrudniona ze względu na koordynację przez atom tlenu pochodzący od innego uranylu.<sup>94</sup> Takie oddziaływania są zwykle nazywane oddziaływaniami typu kation–kation (CCI, ang., cation–cation interaction).<sup>95–97</sup> CCI mogą powodować nieregularności w długościach wiązań U–O i asymetrię w widmach IR i Ramanowskich.<sup>98–100</sup> Ogólnie, CCI pomiędzy fragmentami  $[UO_2]^{2+}$  mogą być dalej zgrupowane w dwie kategorie: o strukturze diamentowej i w kształcie litery T (**1** oraz **2** na Rysunku 15). Niestety, oddziaływania CCI nie są ograniczone tylko i wyłącznie do fragmentów  $[UO_2]^{2+}$ . Seria związków “mieszanych walencyjnie”  $[UO_2]^{2+} \cdots [UO_2]^+$ , a także  $[UO_2]^+ \cdots [UO_2]^+$  została zidentyfikowana eksperymentalnie.<sup>101</sup>

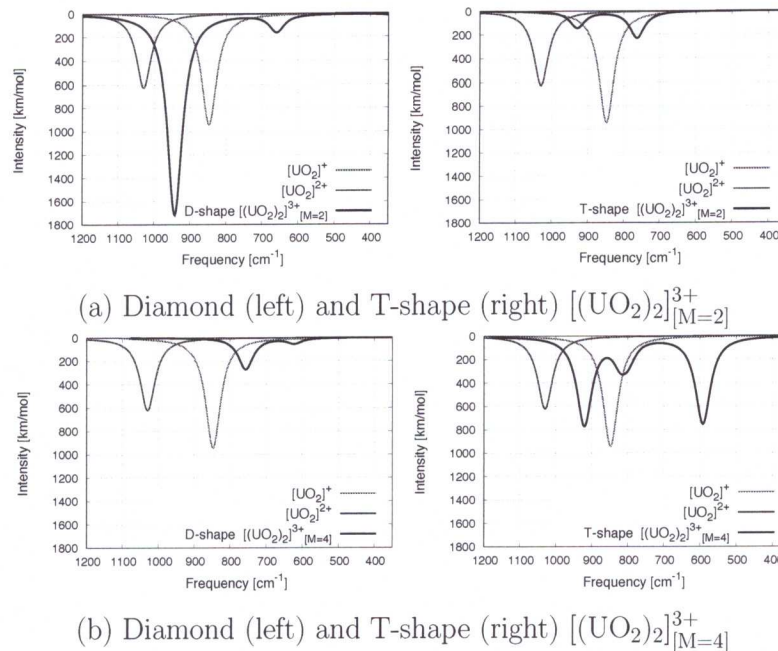
Paweł Tecmev



Rysunek 16: Widma wibracyjne  $[(\text{UO}_2)_2]^{4+}$  przyrównane do widm  $[\text{UO}_2]^{2+}$  i  $[\text{UO}_2]^+$  (funkcjonał BP86).

Redukcja  $[\text{UO}_2]^{2+}$  do  $[\text{UO}_2]^+$  sprzyja tworzeniu się klastrów CCI jako wynik większej zasadowości Lewisa na atomie tlenu w kationie  $[\text{UO}_2]^+$ . Obecność dodatkowego elektronu na układzie  $[\text{UO}_2]^+$  ulokowanemu na niewiążącym orbitalu  $5f_\delta$  lub  $5f_\phi$  uranu, prowadzi do osłabienia i wydłużenia wiązań U–O. To z kolei przyczynia się do przesunięcia widm wibracyjnych  $\nu_1$  i  $\nu_3$  ku czerwieni. Ze względu na obecność pojedynczo obsadzonych orbitali  $f$ , struktura elektronowa  $[\text{UO}_2]^+$  posiada charakterystyczne wzbudzenia elektronowe  $f-f$  w zakresie 0.5–3.7 eV (330–2500 nm).<sup>102</sup> Ogólnie, oddziaływania typu kation-kation mogą przyczynić się do rozpoczęcia reakcji dysproporcjonacji  $[\text{UO}_2]^+$  na  $[\text{UO}_2]^{2+}$  i  $\text{U}^{4+}$ , przez co izolacja specyficznej grupy aktywności może być bardzo ograniczona. Zatem potrzeba jest głębszego poznania CCI i oddziaływań pomiędzy poszczególnymi fragmentami uranylu jest niezbędna w punktu widzenia chemii jądrowej. Podczas gdy dostępne są obszerne dane doświadczalne na temat związków CCI zbudowanych z kationów uranylu,<sup>98–100</sup> ich obecność nie została jeszcze potwierdzona badaniami teoretycznymi. Dotychczas jedyne badania kwantowo-chemiczne nad tym problemem zostały przeprowadzone przez McKee

Paweł Teamev



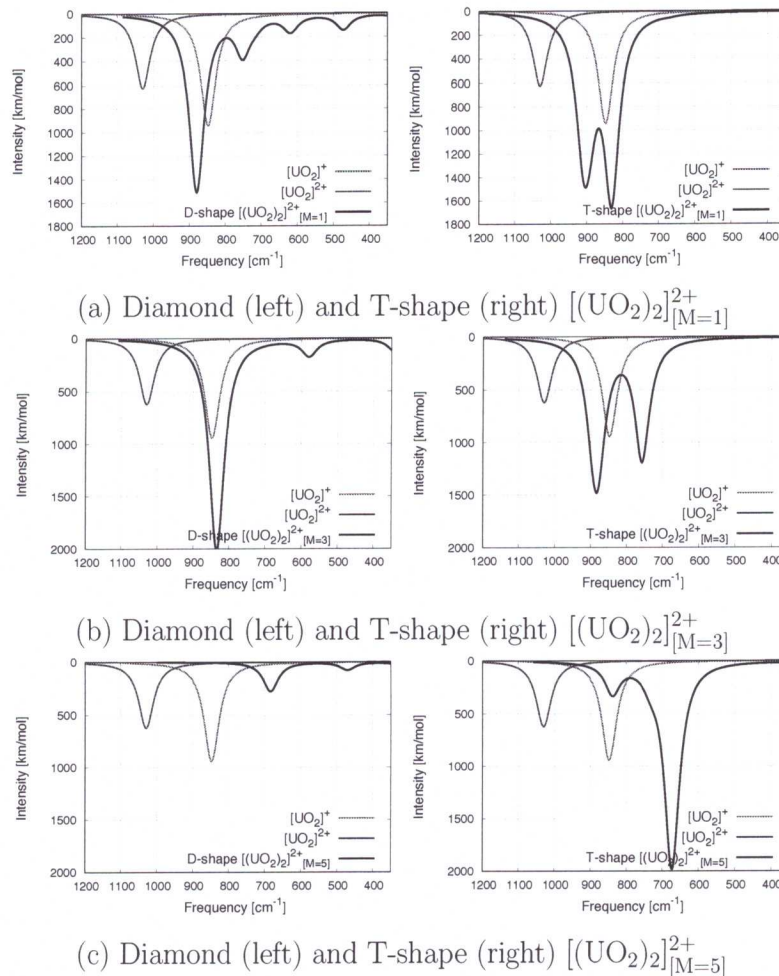
Rysunek 17: Widma wibracyjne  $[(\text{UO}_2)_2]^{3+}$  przyrównane do widm  $[\text{UO}_2]^{2+}$  i  $[\text{UO}_2]^+$  (funkcjał BP86).

i Swart<sup>103</sup> wskazując, że związki  $[\text{UO}_2]^{2+} \dots [\text{UO}_2]^{2+}$  nie są stabilne ani w stanie gazowym ani w roztworze ze względu na silnie odpychające oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy uranylami. Aby połączyć lukę pomiędzy badaniami doświadczalnymi i teoretycznymi, co za tym idzie bardziej poznać naturę CCI, w pracy [H3] przebadano serię modelowych związków CCI:  $[\text{UO}_2]^{2+} \dots [\text{UO}_2]^{2+}$  ( $[(\text{UO}_2)_2]^{4+}$ ),  $[\text{UO}_2]^{2+} \dots [\text{UO}_2]^+$  ( $[(\text{UO}_2)_2]^{3+}$ ), a także  $[\text{UO}_2]^+ \dots [\text{UO}_2]^+$  ( $[(\text{UO}_2)_2]^{2+}$ ) używając standardowych metod chemii kwantowej. Badania te wykazały, że wszystkie z tych związków mają prawo istnieć. W szczególności, w pracy [H3] przebadano struktury supra-molekularne, stabilność energetyczną, częstości wibracyjne oraz widma elektronowe obu struktur geometrycznych **1** i **2** z kilkoma możliwymi wartościami spinu.

Jest powszechnie wiadomym, że struktura elektronowa uranylu(VI) w okolicy geometrii równowagowej może być opisana za pomocą pojedynczego wyznacznika Slatera. Sytuacja ta zmienia się jednak dla uranylu(V), gdzie konfiguracje elektronowe  $\sigma_u^2 \phi_u$  i  $\sigma_u^2 \delta_u$  są quasi-zdegenerowane.<sup>28,104</sup> Mimo to jednoreferencyjne metody takiej jak DFT i sprzężonych klasterów radzą sobie z tą quasi-degeneracją, dostarczając zadowalających wyników dla związków zawierających uranyl(V).<sup>102</sup> W oparciu o poprzednie wyniki nad uranylem i związkami zawierającymi uranyl możemy założyć, że DFT będzie dostarczało wiarygodnych wyników również dla słabo ze sobą związanych klasterów CCI.

Wpływ tworzenia się CCI na geometrie podjednostek  $[\text{UO}_2]^+$  i  $[\text{UO}_2]^{2+}$  jest podsumowany w Tabelach 10 i 11 dla różnych wielkości ładunku elektrycznego i multipletów ( $M$ ). Dla dikationów w geometrii diamentowej, obserwujemy że dwie podjednostki uranylu mają podobne struktury, w których zewnętrzne wiązania U–O (oznaczone

Paweł Tecmer



Rysunek 18: Widma wibracyjne  $[(\text{UO}_2)_2]^{4+}$  przyrównane do widm  $[\text{UO}_2]^{2+}$  i  $[\text{UO}_2]^+$  (funkcjonał BP86).

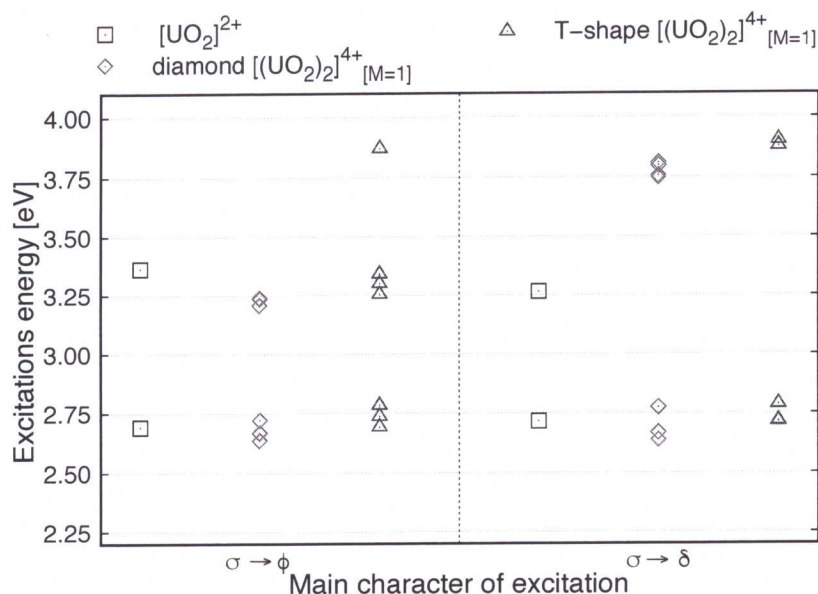
jako ') są krótsze od tych wewnętrznych. Ponadto, różnice pomiędzy zewnętrznymi i wewnętrznymi długościami wiązań U–O w każdym CCI są w ogólności większe niż pomiędzy optymalnymi długościami wiązań U–O w uranyle(VI) i uranyle(V).

Wraz ze zwiększeniem liczby niesparowanych elektronów i obniżeniem ładunku molekuly długości wiązań U–O wydłużają się. Odstępy pomiędzy atomami U–U nie zmieniają się w przypadku struktury diamentowej. W większości CCI o strukturze diamentowej uranyl zachowuje swoją liniowość, wyjątkiem są układy  $[(\text{UO}_2)_2]_{[M=3]}^{4+}$  i  $[(\text{UO}_2)_2]_{[M=4]}^{3+}$ , gdzie zniekształcenia są nieco większe niż  $5^\circ$ .

Dane strukturalne CCI w kształcie litery T są zebrane w Tabeli 11. W tych dikationach jedna z podjednostek uranyle ( $\text{O}^{(1)} - \text{U}^{(1)} - \text{O}^{(1')}$ ) posiada symetryczne długości wiązań U–O i nieznaczne rozbieżności od liniowości, podczas gdy druga ( $\text{O}^{(2)} - \text{U}^{(2)} - \text{O}^{(2')}$ ) charakteryzuje się niesymetrycznymi wiązaniami U–O, zachowując przy tym w pełni swoją liniowość.

Z energetycznego punktu widzenia najbardziej stabilne są związki w kształcie litery

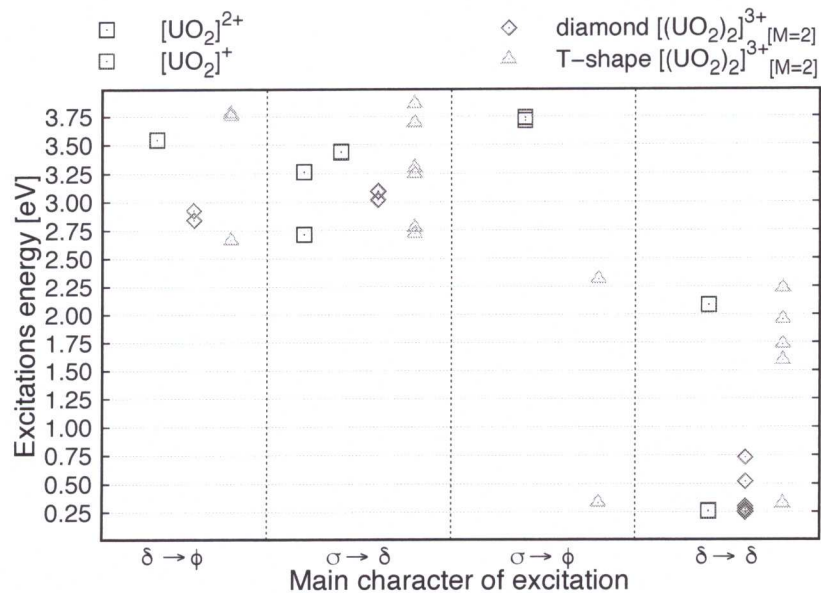
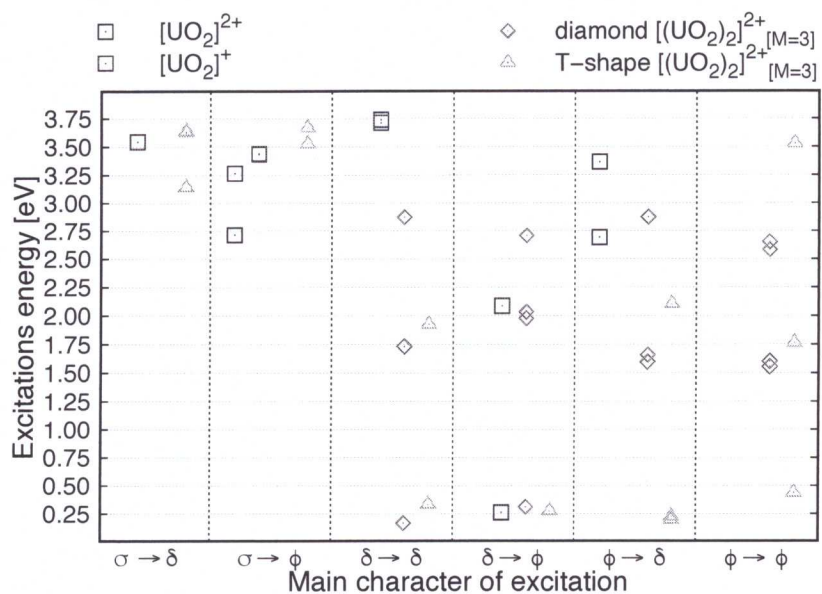
Paweł Tecner

Rysunek 19: Wertykalne energie wzbudzeń klastrow  $[(\text{UO}_2)_2]^{4+}$ .

T,  $[(\text{UO}_2)_2]^{4+}_{[M=1]}$ ,  $[(\text{UO}_2)_2]^{3+}_{[M=2]}$ ,  $[(\text{UO}_2)_2]^{2+}_{[M=3]}$ . Te klastry są więcej niż 20 kcal/mol niżej w energii od innych struktur o tym samym spinie i liczbie elektronów. Ponadto, związki w kształcie litery T są ogólnie bardziej stabilne niż te o strukturze diamentowej (Tabela 12). Jedynym wyjątkiem są molekuly  $[(\text{UO}_2)_2]^{2+}_{[M=1]}$  i  $[(\text{UO}_2)_2]^{2+}_{[M=3]}$ . Teoretyczne widma wibracyjne wszystkich związków CCI w zakresie od 350 do 1200  $\text{cm}^{-1}$  są przedstawione na Rysunkach 16–18. Najbardziej intensywne piki odpowiadają oryginalnym asymetrycznym częstościom drgań rozciągających ( $\nu_3$ ) w każdej podjednostce uranylu. Zmiany strukturalne wprowadzone na skutek oddziaływań CCI znacząco wpływają jednak na położenie i intensywność charakterystycznych drgań rozciągających w molekule  $[\text{UO}_2]^{2+}$ . Ponadto, prawie żadne widmo CCI nie pokrywa się zupełnie z widmami referencyjnymi uranylu(VI) i uranylu(V). Zatem nie można już identyfikować natury wiązań U–O, czy też stopnia utlenienia atomu uranu w związkach CCI w oparciu jedynie o widma wibracyjne. Wyjątkiem są jednak molekuly  $[(\text{UO}_2)_2]^{2+}_{[M=1]/[M=3]}$  w orientacji diamentowej i  $[(\text{UO}_2)_2]^{4+}_{[M=3]}$  w kształcie litery T, które posiadają charakterystyki podobne do jednostki  $[\text{UO}_2]^+$ .

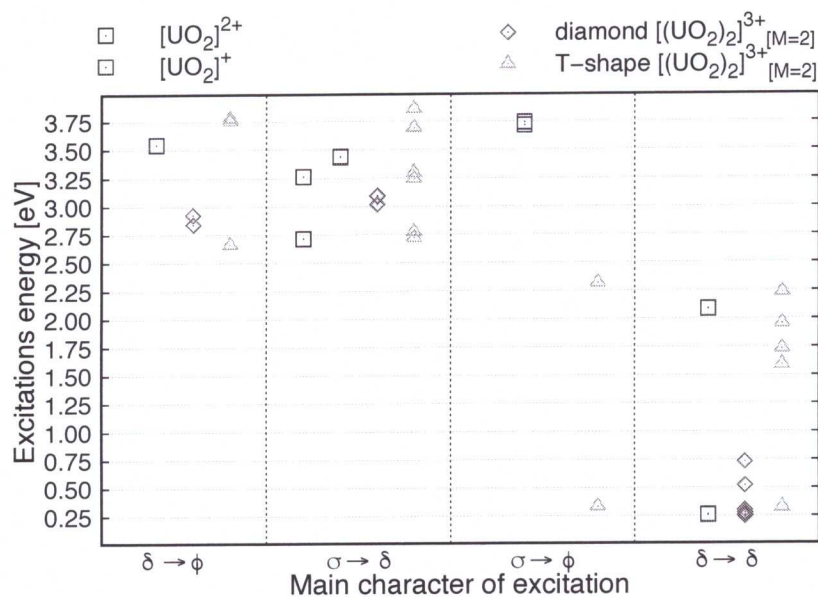
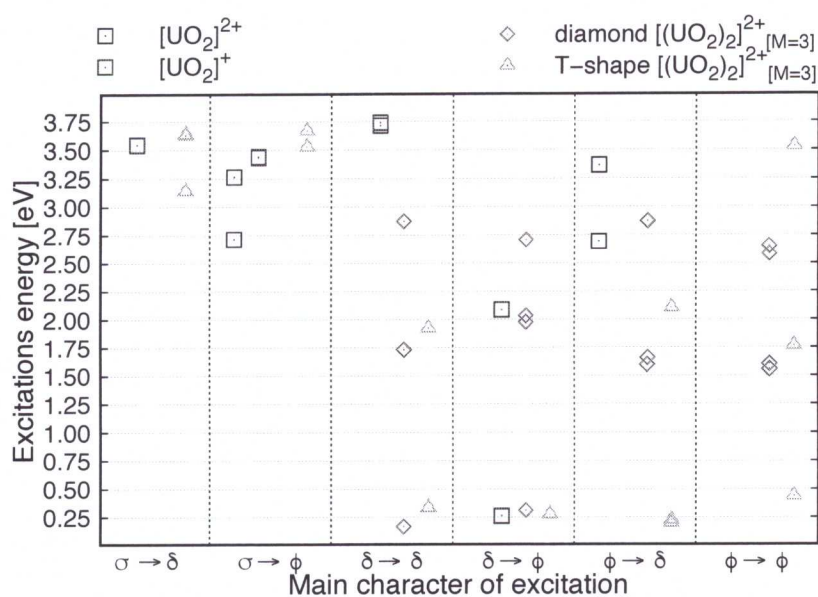
Spektroskopia elektronowa UV-VIS jonów uranylu jest kolejną techniką pozwalającą na badanie natury wiązania U–O. Porównując widma elektronowe badanych dikationów uranylu do samych uranyli VI i V widzimy, że charakterystyczne cechy dla widma  $[\text{UO}_2]^{2+}$  są obecne jedynie w klastrach o ładunku 4+, podczas gdy widma o klastrow z ładunkiem 2+ mają cechy charakterystyczne dla widm  $[\text{UO}_2]^+$ . Z kolei klastry  $[(\text{UO}_2)_2]^{3+}_{[M=2]}$  posiadają cechy charakterystyczne dla obu związków uranylu, na V i VI stopniu utlenienia. Obecność CCI powoduje zniesienie degeneracji niewiązanych orbitali  $\delta$  i  $\phi$ , które to dzielą charakterystyczne wzbudzenia  $\sigma \rightarrow \delta$  i  $\sigma \rightarrow \phi$  obecne w  $[\text{UO}_2]^{2+}$  (Rysunki 19–23). Ponadto, wszystkie wzbudzenia elektronowe związków  $[(\text{UO}_2)_2]^{4+}_{[M=1]}$  i  $[(\text{UO}_2)_2]^{2+}_{[M=3]}$  o strukturze diamentowej leżą poniżej widm  $[\text{UO}_2]^{2+}$  i  $[\text{UO}_2]^+$ . Nie jest tak w przypadku klastrow w kształcie litery T. Podczas gdy kla-

Paweł Tecmer

Rysunek 20: Wertykalne energie wzbudzeń klastrow  $[(\text{UO}_2)_2]^{3+}$ .Rysunek 21: Wertykalne energie wzbudzeń klastrow  $[(\text{UO}_2)_2]^{2+}$ .

stry  $[(\text{UO}_2)_2]^{4+}_{[M=1]}$  cechują się raczej prostym widmem elektronowym, wzbudzenia elektronowe w  $[(\text{UO}_2)_2]^{3+}_{[M=2]}$  i  $[(\text{UO}_2)_2]^{2+}_{[M=3]}$  są bardziej skomplikowane. W szczególności, wszystkie najniższe położone wzbudzenia mają miejsce z częściowo obsadzonych orbitali  $\phi$  i  $\delta$  do jednego z nieobsadzonych  $\sigma$ ,  $\delta$  lub  $\phi$ . Podczas gdy elektrony są wzbudzone z orbitali  $\delta$  i  $\sigma$  w uranilu(V), wzbudzenia elektronowe zaobserwowane w  $[(\text{UO}_2)_2]^{3+}_{[M=2]}$  i  $[(\text{UO}_2)_2]^{2+}_{[M=3]}$  mają również miejsce z orbitali  $\phi$ . Mimo tego charakterystyczne wzbudzenia typu  $f-f$  z zakresu 0.1 to 1.0 eV potwierdzają obecność

Paweł Teanov

Rysunek 22: Wertykalne energie wzbudzeń klastrów  $[(\text{UO}_2)_2]^{3+}$ .Rysunek 23: Wertykalne energie wzbudzeń klastrów  $[(\text{UO}_2)_2]^{2+}$ .

uranylu(V) w przebadanych związkach.

#### (d) Podsumowanie oraz znaczenie badań naukowych

Zaprezentowany cykl publikacji ([H1]–[H10]) opisuje rozwój i aplikacje nowoczesnych teorii struktury elektronowej w celu modelowania i zrozumienia skomplikowanych struktur elektronowych w związkach zawierających atomy ciężkie. Wnioskodawca przedstawił nadrzędność diagnostyk opartych o splątanie kwantowe, takich

*Paweł Tecmer*



jak pojedyncza entropia orbitali i informacja wzajemna orbitali, nad standardowymi podejściami do badania rodzaju efektów korelacyjnych [H9]–[H10], rzędów wiązań [H7]–[H9], kompleksacji [H8], jak również w wyborze przestrzeni aktywnych [H2] i monitorowaniu drogi reakcji [H4]–[H5]. Właśnie te koncepcje oparte o teorię splątania kwantowego otworzyły drogę do lepszego zrozumienia skomplikowanych struktur elektronowych, jak również oceny wiarygodności stosowanych metod chemii kwantowej. Miary oparte na splątaniu i korelacji orbitali można uzyskać z elementów jedno-, dwu-, trzy- i cztero-cząstkowych zredukowanych macierzy gęstości z każdej metody korelacyjnej, mogą zatem być używane do oceny wiarygodności nowych przybliżonych metod korelacji elektronowej. W praktycznych zastosowaniach wielkości te mogą być wyznaczone tanim kosztem obliczeniowym jedynie z nowoczesnych metod korelacyjnych jakimi są, na przykład, algorytm DMRG czy metoda AP1roG. Analiza oparta na pojedynczej entropii orbitali i wzajemnej informacji kwantowej (pary) orbitali w połączeniu z nowoczesną metodą struktury elektronowej są szczególnie pomocne w modelowaniu struktur elektronowych aktywności, jak pokazano w pracach [H2], [H4] i [H8]. Ponieważ trudno jest *ad hoc* wybrać najważniejsze, tzn. silnie skorelowane orbitale, w związkach aktywności, a co za tym idzie wybrać odpowiednią metodę chemii kwantowej, metodologia zaproponowana przez aplikanta okazuje się niezmiernie ważna w badaniach związanych z aktywnościami, jak również w fizyce teoretycznej oraz chemii ogólnej, organicznej i biochemii.

Oprócz korelacji, niezmiernie ważne jest uwzględnienie efektów relatywistycznych w związkach zawierających atomy ciężkie. Mimo iż powszechnie wiadomo o konieczności uwzględnienia skalarnych efektów relatywistycznych, wciąż istnieje wiele sposobów wyboru sprzężenia spin-orbita. A co najważniejsze, ich niezawodność nie została do tej pory skrupulatnie udokumentowana. Dotyczy to zwłaszcza najcięższych atomów jakimi są aktywności. Dlatego też aplikant zbadał wydajność i poprawność różnych przybliżonych wariantów uwzględnienia oddziaływania spin-orbita w pracy [H8]. W szczególności, udało się pokazać, że uśrednione pole molekularne w połączeniu z hamiltonianem X2C przewiduje rozszczepienia spin-orbita, które są niemalże identyczne z tymi uzyskanymi w znacznie droższym podejściu cztero-komponentowego hamiltonianu Diraca-Kulomba dla serii aktywności. Oznacza to, że widma elektronowe aktywności mogą być obliczane w podejściu dwu-komponentowym bez większej utraty dokładności, ale za to przy znacznie niższym koszcie obliczeń [H8].

Ponadto, aplikant połączył zdobytą wiedzę na temat korelacji elektronowej i efektów relatywistycznych, a także wiarygodności poszczególnych metod chemii kwantowej w celu połączenia i porównania badań teoretycznych z doświadczalnymi dla aktywności w pracach [H1] oraz [H3]. Zatem cykl publikacji [H1]–[H10] otwiera nową drogę do badania większych i bardziej istotnych i realistycznych układów dla których dane doświadczalne są trudno dostępne.

## 4 Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Poza pracami ujętymi w cyklu habilitacyjnym badania aplikanta (po uzyskaniu stopnia doktora) skupiały się na rozwoju nowych metod struktury elektronowej opartych na funkcji falowej AP1roG. W szczególności, w pracy [P9] wypracowano wa-

Paweł Teanov

riacyjny protokół optymalizacji orbitali (voo) dla AP1roG, który został następnie przetestowany dla jedno-wymiarowego modelu Hubbarda i hamiltonianu chemicznego. Bardziej rygorystyczne testy wiarygodności modelu voo-AP1roG do modelowania krzywych energii potencjalnej i opartych o nie stałych spektroskopowych zaprezentowano w pracy [P7]. W kolejnej pracy ([P8]) zaproponowano nowy (nie-wariacyjny) model optymalizacji orbitali oparty na liczbie seniority, dając początek metodzie PS2-AP1roG. Dalsze rozszerzenia tego modelu niewariacyjnego przedstawiono w pracy [P6]. Ponadto, w pracy [P5] wyprowadzono elementy jedno- i dwucząstkowych zredukowanych macierzy gęstości potrzebne do wyliczenia pojedynczej entropii orbitali i wzajemnej informacji orbitali z modelu AP1roG. Dokładna analiza efektów korelacyjnych z AP1roG w pierścieniach i łańcuchach wodorowych, a także modelu Hubbarda została udokumentowana w pracy [P2]. Z kolei w pracy [P1] wyprowadzono, zaimplementowano i przetestowano szereg korekcji perturbacyjnych na modelu AP1roG mających na celu uzupełnienie brakujących w modelu AP1roG efektów korelacyjnych.

Oprócz tego, aplikant ściśle współpracuje z grupą eksperymentalną fizyki molekularnej z UMK w Toruniu skupiając swoje badania na modelowaniu struktur elektronowych i właściwości zimnych molekuł. Wstępne wyniki badań zaprezentowano w pracy [P10], gdzie bardzo dokładne dane teoretyczne użyto do modelowania krótko-zasięgowego potencjału molekuly RbYb.

Z kolei w pracy [P4], badania nad oddziaływaniem metali z olefinami przy użyciu splątania kwantowego zapoczątkowanymi w pracy [H5] poszerzono o cięższe atomy oraz ligandy bis-etenu. Praca ta nie została uwzględniona w cyklu prac habilitacyjnych ze względu na brak kontaktu z pierwszym autorem.

W dodatku, w pracy [P3] przebadano jakość i dokładność metod DFT w przewidywaniu gęstości magnetycznych używając różnych przybliżeń do funkcjonu korelacyjno-wymennego w oparciu o referencyjne dane uzyskane z CASSCF.

W dodatku aplikant aktywnie uczestniczy w rozwoju otwarto źródłowego oprogramowania chemii kwantowej o nazwie PIERNIK, rozwijanego we współpracy z naukowcami z UMK w Toruniu. Wkłady aplikanta do tego kodu obejmują moduł relatywistycznych pseudo-potencjałów, ogólną strukturę programu, a także zarządzanie kodem. Opublikowanie i udostępnienie pierwszej wersji kodu planowane jest na koniec 2019 roku.

#### 4.1 Lista publikacji po uzyskaniu doktoratu

- [P1] K. Boguslawski, **P. Tecmer**, “Benchmark of dynamic electron correlation models for seniority-zero wave functions and their application to thermochemistry”, *J. Chem. Theory Comput.* 13 **2017**, 5966-5983.
- [P2] K. Boguslawski, **P. Tecmer**, Ö. Legeza, “Analysis of two-orbital correlations in wave functions restricted to electron-pair states”, *Phys. Rev. B* 94 **2016**, 155126.
- [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.

Paweł Tecmer

- [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 multi-reference approaches*, *Theor. Chem. Acc.* 134 **2015**, 120 (corresponding author).
- [P5] K. Boguslawski, **P. Tecmer**, “Orbital entanglement in quantum chemistry”, *Int. J. Quantum Chem.* 115 **2015**, 1289-1295 (invited article); K. Boguslawski, **P. Tecmer**, “Erratum: Orbital entanglement in quantum chemistry”, *Int. J. Quantum Chem.* 117 **2017**, e25455.
- [P6] 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.
- [P7] **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.
- [P8] 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.
- [P9] 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).
- [P10] M. Borkowski, Piotr S. Żuchowski, R. Ciuryło, P. S. Julienne, D. Kędziera, Ł. Mentel, **P. Tecmer**, F. Münchow, C. Bruni, and A. Görlitz, “Scattering lengths in isotopologues of the RbYb system”, *Phys. Rev. A* 88 **2013**, 052708.

## 4.2 Dane bibliometryczne (zgodnie z Web of Science)

(21 listopada 2018)

h-index:	14
liczba cytowań:	491
(bez samo-cytowań)	(381)
liczba publikacji	26

Paweł Tecmer

## Bibliografia

- [1] E. Schrödinger, *Phys. Rev.*, 1926, **28**, 1049–1070.
- [2] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, 1927, **84**, 457.
- [3] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.*, 1928, **117**, 610–624.
- [4] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.*, 1928, **118**, 351–361.
- [5] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.*, 1930, **126**, 360–365.
- [6] P. Schwerdtfeger, *Relativistic electronic structure theory. Part I. Fundamentals*, Elsevier, 2002.
- [7] K. G. Dyall and J. K. Fægri, *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*, Oxford, 2007.
- [8] M. Reiher and A. Wolf, *Relativistic Quantum Chemistry: the Fundamental Theory of Molecular Science*, John Wiley & Sons, 2014.
- [9] J. Autschbach, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 150902.
- [10] P. Pyykko, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 563.
- [11] M. Dolg and X. Cao, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 403–480.
- [12] M. Reiher and A. Wolf, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 2037–47.
- [13] M. Reiher and A. Wolf, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 10945–56.
- [14] M. Barysz, in *Theoretical chemistry and physics of heavy and superheavy elements*, Springer, 2003, pp. 349–397.

Paweł Tecmer

- [15] P. Tecmer, K. Boguslawski and D. Kędziera, in *Handbook of computational chemistry*, ed. J. Leszczyński, Springer Netherlands, Dordrecht, 2017, vol. 2, pp. 885–926.
- [16] P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 1509–1520.
- [17] O. Sinanoğlu and D. F. Tuan, *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**, 1740–1748.
- [18] R. J. Bartlett and J. F. Stanton, *Rev. Comput. Chem.*, 1994, **5**, 65–169.
- [19] R. J. Bartlett and M. Musiał, *Rev. Mod. Phys.*, 2007, **79**, 291–350.
- [20] T. Helgaker, P. Jørgensen and J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley, Chichester, 2000.
- [21] D. I. Lyakh, M. Musiał, V. F. Lotrich and J. Bartlett, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 182–243.
- [22] P. G. Szalay, T. Müller, G. Gidofalvi, H. Lischka and R. Shepard, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 108–181.
- [23] T. J. Lee and P. R. Taylor, *Int. J. Quantum Chem.*, 1989, **23**, 199–207.
- [24] T. J. Lee, J. E. Rice, G. E. Scuseria and H. F. Schaefer III, *Theor. Chim. Acta*, 1989, **75**, 81–98.
- [25] M. L. Leininger, I. M. B. Nielsen, T. D. Crawford and C. L. Janssen, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **328**, 431–436.
- [26] C. L. Janssen and I. M. B. Nielsen, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **290**, 423–430.
- [27] W. Jiang, N. J. DeYonker and A. K. Wilson, *J. Chem. Theory Comput.*, 2012, **8**, 460–468.
- [28] F. Réal, A. S. P. Gomes, L. Visscher, V. Vallet and E. Eliav, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 12504–12511.
- [29] P. Tecmer, A. S. P. Gomes, U. Ekström and L. Visscher, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 6249–6259.
- [30] V. Vedral, *Rev. Mod. Phys.*, 2002, **74**, 197–233.
- [31] P. Ziesche, *Int. J. Quantum Chem.*, 1995, **56**, 363–369.
- [32] A. V. Luzanov and O. V. Prezhdo, *Int. J. Quantum Chem.*, 2005, **102**, 582–601.
- [33] T. Juhász and D. A. Mazziotti, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 174105.
- [34] A. V. Luzanov and O. Prezhdo, *Mol. Phys.*, 2007, **105**, 2879–2891.
- [35] L. Greenman and D. A. Mazziotti, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 164110.
- [36] S. R. White, *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69**, 2863–2866.

Paweł Tecmer

- [37] S. R. White, *Phys. Rev. B*, 1993, **48**, 10345–10356.
- [38] S. R. White and R. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 4127–4130.
- [39] J. Rissler, R. M. Noack and S. R. White, *Chem. Phys.*, 2006, **323**, 519–531.
- [40] Ö. Legeza and J. Sólyom, *Phys. Rev. B*, 2003, **68**, 195116.
- [41] B. Groisman, S. Popescu and A. Winter, *Phys. Rev. A*, 2005, **72**, 032317.
- [42] M. Wolf, F. Verstraete, M. Hastings and J. Cirac, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**, 070502.
- [43] G. Barcza, R. Noack, J. Sólyom and Ö. Legeza, *Phys. Rev. B*, 2014, **92**, 125140.
- [44] O. Legeza, R. M. 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 of Lect. Notes Phys., pp. 653–664.
- [45] K. H. Marti and M. Reiher, *Z. Phys. Chem.*, 2010, **224**, 583–599.
- [46] G. K.-L. Chan and S. Sharma, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2011, **62**, 465–481.
- [47] K. Boguslawski and P. Tecmer, *Int. J. Quantum Chem.*, 2015, **115**, 1289–1295.
- [48] K. Boguslawski and P. Tecmer, *Int. J. Quantum Chem.*, 2017, **117**, e25455.
- [49] K. Boguslawski, P. Tecmer, P. W. Ayers, P. Bultinck, S. De Baerdemacker and D. Van Neck, *Phys. Rev. B*, 2014, **89**, 201106(R).
- [50] K. Boguslawski, P. Tecmer, P. A. Limacher, P. A. Johnson, P. W. Ayers, P. Bultinck, S. De Baerdemacker and D. Van Neck, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 214114.
- [51] K. Boguslawski, P. Tecmer, P. W. Ayers, P. Bultinck, S. De Baerdemacker and D. Van Neck, *J. Chem. Theory Comput.*, 2014, **10**, 4873–4882.
- [52] V. Murg, F. Verstraete, R. Schneider, P. R. Nagy and Ö. Legeza, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, **11**, 1027–1036.
- [53] O. Legeza and J. Sólyom, *Phys. Rev. B*, 2004, **70**, 205118.
- [54] P. Tecmer, K. Boguslawski, P. A. Limacher, P. A. Johnson, M. Chan, T. Verstraeten and P. W. Ayers, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 9058–9068.
- [55] K. Boguslawski, P. Tecmer, O. Legeza and M. Reiher, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 3129–3135.
- [56] L. Maron, T. Leininger, B. Schimmelpfennig, V. Vallet, J.-L. Heully, C. Teichteil, O. Gropen and U. Wahlgren, *Chem. Phys.*, 1999, **244**, 195–201.
- [57] A. Kovacs and R. J. M. Konings, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **115**, 6646–6656.
- [58] I. Infante, A. S. P. Gomes and L. Visscher, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 074301.

Paweł Tecmer

- [59] G. L. Macchia, I. Infante, J. Raab, J. K. Gibson and L. Gagliardi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **48**, 7278.
- [60] P. Pyykkö, J. Li and N. Runeberg, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 4809–4813.
- [61] L. Gagliardi and B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **331**, 229.
- [62] N. Kaltsoyannis, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 6009–6017.
- [63] S. Matsika, Z. Zhang, S. R. Brozell, J.-P. Blaudeau, Q. Wang and R. M. Pitzer, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 3825–3828.
- [64] R. G. Denning, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 4125–4143.
- [65] I. Infante and L. Visscher, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 5783.
- [66] T. Yang, R. Tyagi, Z. Zhang and R. M. Pitzer, *Mol. Phys.*, 2009, **107**, 1193–1195.
- [67] P. Tecmer, H. van Lingen, A. S. P. Gomes and L. Visscher, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 084308.
- [68] T. Fleig, *Chem. Phys.*, 2011, **395**, 2–15.
- [69] P. S. Bagus, E. S. Ilton, R. L. Martin, H. J. A. Jensen and S. Knecht, *Chem. Phys. Lett.*, 2012, **546**, 58–62.
- [70] M. Ilias and T. Saue, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 064102.
- [71] B. A. Hess, C. M. Marian, U. Wahlgren and O. Gropen, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **251**, 365–371.
- [72] J. Sikkema, L. Visscher, T. Saue and M. Ilias, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 124116.
- [73] J. A. Gaunt, *Proc. R. Soc. Lon.*, 1929, **A122**, 513.
- [74] M. C. Heaven, B. J. Barker and I. O. Antonov, *Phys. Rev. A*, 2014, **118**, 10867–10881.
- [75] T. A. C. J. Baron, W. C. Campbell, D. DeMille, J. M. Doyle, G. Gabrielse, Y. V. Gurevich, P. W. Hess, N. R. Hutzler, E. Kirilov, I. Kozyryev, B. R. O’Leary, C. D. Panda, M. F. Parsons, E. S. Petrik, B. Spaun, A. C. Vutha and A. D. West, *Science*, 2014, **343**, 269.
- [76] A. Le, M. C. Heaven and T. C. Steimie, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 024307.
- [77] V. Goncharov and M. C. Heaven, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 064312.
- [78] C. T. Dewberry, K. C. Etchinson and S. A. Cooke, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 4895.
- [79] G. Edvinsson and A. Lagerqvist, *Phys. Scr.*, 1984, **30**, 309.

Paweł Teanier

- [80] L. Andrews, M. Zhou, B. Liang, J. Li and B. E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11440.
- [81] G. P. Kushto and L. Andrew, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 4836.
- [82] W. Kückle, M. Dolg and H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 7535.
- [83] J. Paulovic, T. Nakajima, K. Hirao, R. Lindh and P. Malmqvist, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 798.
- [84] A. Kovács and R. J. M. Konings, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 6646.
- [85] B. Liang and L. Andrews, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 4038–4509.
- [86] J. H. Bartlett, I. O. Antonov and M. C. Heaven, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 12042–12048.
- [87] C. C. L. Pereira, C. J. Marsden, J. Marcalo and J. K. Gibson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 12940–12958.
- [88] S. Fortier and T. W. Hayton, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 197–214.
- [89] J. Bullock, *J. Chem. Soc. A*, 1969, 781–784.
- [90] G. S. Groenewold, A. K. Gianotto, M. E. McIlwain, M. J. van Stipdonk, M. Kullman, D. T. Moore, N. Polfer, J. Oomens, I. Infante, L. Visscher, B. Siboulet and W. A. de Jong, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 508.
- [91] G. S. Groenewold, M. J. Van Stipdonk, W. A. de Jong, J. Oomens, G. L. Gresham, M. E. McIlwain, D. Gao, B. Siboulet, L. Visscher, M. Kullman and N. Polfer, *ChemPhysChem*, 2008, **9**, 1278–1285.
- [92] G. S. Groenewold, M. J. van Stipdonk, J. Oomens, W. A. de Jong, G. L. Gresham and M. E. McIlwain, *Int. J. Mass spectrom.*, 2010, **297**, 67–75.
- [93] V. Vallet, U. Wahlgren and I. Grenthe, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **115**, 12373–12380.
- [94] L. R. Morss, N. M. Edelstein and J. Fuger, *The Chemistry Of The Actinide And Transactinide Elements*, Springer, Dordrecht, 2010.
- [95] J. C. Sullivan, A. J. Zielen and J. C. Hindman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 5288–5292.
- [96] J. C. Sullivan, J. C. Hindman and A. J. Zielen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 3373–3378.
- [97] C. Madic, B. Guillaume, J. C. Morriseau and J. P. Moulin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1979, **41**, 1027–1031.
- [98] N. N. Krot and M. S. Grigoriev, *Russ. Chem. Rev.*, 2004, **73**, 89–100.
- [99] R. J. Baker, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 16258–16271.

Pawet Tecmer



- [100] V. N. Serezhkin, G. V. Sidorenko, D. V. Pushkin and L. B. Serezhkina, *Radiochemistry*, 2014, **56**, 115–133.
- [101] F. Burdet, J. Pecaut and M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 16512–16513.
- [102] P. Tecmer, N. Govind, K. Kowalski, W. A. de Jong. and L. Visscher, *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 034301.
- [103] M. L. McKee and M. Swart, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 6975–6982.
- [104] F. Ruipérez, C. Danilo, F. Réal, J.-P. Flament, V. Vallet and U. Wahlgren, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 1420–1428.

Pawel Tecmer