

# Metoda równań ruchu sprzężonych klasterów dla stanów wzbudzonych oraz zjonizowanych dodatnio i ujemnie

Monika Musiał

Uniwersytet Śląski w Katowicach  
Instytut Chemii  
Katowice

## Równanie Schrödingera:

$$H |\Psi_0\rangle = E_0 |\Psi_0\rangle$$

Funkcja falowa:

$$|\Psi_0\rangle = e^T |\Phi_0\rangle$$
$$He^T |\Phi_0\rangle = E_0 e^T |\Phi_0\rangle$$

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_N$$
$$= \sum_{ia} t_i^a a^\dagger_i + \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} a^\dagger_i b^\dagger_j + \dots$$

$$CCSD = T_1 + T_2$$

## Równanie Schrödingera:

$$H |\Psi_0\rangle = E_0 |\Psi_0\rangle$$

Funkcja falowa:

$$|\Psi_0\rangle = e^T |\Phi_0\rangle$$

$$He^T |\Phi_0\rangle = E_0 e^T |\Phi_0\rangle$$

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_N$$

$$= \sum_{ia} t_i^a a^\dagger i + \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} a^\dagger b^\dagger j i + \dots$$

$$CCSD = T_1 + T_2$$

Ponieważ operatory klasterowe są op. wzbudzeń elektronowych, zatem rozwinięcie klasterowe jest rozwinięciem funkcji  $\Psi_{CC}$  na konfiguracje wzbudzone:

$$\Psi_{CC} = \Phi_0 + \sum_{a,i} t_i^a \Phi_i^a + \sum_{a,b,i,j,a>b,i>j} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b + t_j^a t_i^b) \Phi_{ij}^{ab} + \sum_{a,b,c,i,j,k,i>j>k,a>b>c} (t_{ijk}^{abc} + t_{ij}^{ab} t_k^c \dots) \Phi_{ijk}^{abc} + \dots$$



- Wyrażenie na amplitudy klasterowe:

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | e^{-T} H e^T | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | \bar{H} | \Phi_0 \rangle = 0$$

- Wyrażenie na energię:

$$E_0 = \langle \Phi_0 | \bar{H} | \Phi_0 \rangle$$

- $\bar{H}$  - hamiltonian transformowany przez podobieństwo

# Metoda równań ruchu sprzężonych klasterów (Equation-Of-Motion Coupled Cluster - EOM-CC)

## Równanie Schrödingera:

$$H|\Psi_k^{XX}\rangle = E_k|\Psi_k^{XX}\rangle \quad k = 1, 2, \dots$$

Funkcja falowa stanu wzbudzonego i/lub zjonizowanego:

$$|\Psi_k^{XX}\rangle = R^{XX}(k)|\Psi_0\rangle$$

$$R^{XX}(k) = r_0^{XX}(k) + R_1^{XX}(k) + R_2^{XX}(k) + R_3^{XX}(k) + \dots + R_N^{XX}(k)$$

gdzie  $r_0$  jest stałą, która w przypadku energii wzbudzeń o symetrii innej niż symetria stanu podstawowego oraz dla energii jonizacji i powinowactw elektronowych, etc. jest równa zero.

# Metoda EOM-CC

Definicja operatora  $R$  dla stanów wzbudzonych  
(EE - excitation energy):

$$R^{EE}(k) = r_0(k) + \sum_a \sum_i r_i^a(k) a^\dagger i + \frac{1}{4} \sum_{ab} \sum_{ij} r_{ij}^{ab}(k) a^\dagger b^\dagger j i + \frac{1}{36} \sum_{abc} \sum_{ijl} r_{ijl}^{abc}(k) a^\dagger b^\dagger c^\dagger l j i + \dots$$

Definicja operatora  $R$  dla procesu jonizacji dodatniej (jednokrotnej)  
(IP - ionization energy):

$$R^{IP}(k) = \sum_i r_i(k) i + \frac{1}{2} \sum_a \sum_{ij} r_{ij}^a(k) a^\dagger j i + \frac{1}{12} \sum_{ab} \sum_{ijl} r_{ijl}^{ab}(k) a^\dagger b^\dagger l j i + \dots$$

Definicja operatora  $R$  dla procesu jonizacji ujemnej (jednokrotnej)  
(EA - electron affinity):

$$R^{EA}(k) = \sum_a r^a(k) a^\dagger + \frac{1}{2} \sum_{ab} \sum_i r_i^{ab}(k) a^\dagger b^\dagger i + \frac{1}{12} \sum_{abc} \sum_{ij} r_{ij}^{abc}(k) a^\dagger b^\dagger c^\dagger j i + \dots$$



Ogólna postać równania własnego:

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

gdzie:  $\omega_{\mathbf{k}}$  to efekt energetyczny rozważanego procesu:

- energia wzbudzenia
- potencjał jonizacji (podwójny potencjał jonizacji ...)
- powinowactwo elektronowe (podwójne powinowactwo elektronowe ...)

## Etapy obliczeń EOM-CC:

- etap I

- wyznaczenie orbitali molekularnych: metoda Hartree-Focka
- rozwiązanie równań CC
- konstrukcja składowych hamiltonianu transformowanego
$$\bar{H} = e^{-T} H e^T$$

- etap II - właściwy EOM

- diagonalizacja macierzy  $\bar{H}$  w odpowiedniej podprzestrzeni w celu wyznaczenia poszukiwanych energii