

UNIWERSYTET ŚLĄSKI w KATOWICACH

Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych

Instytut Chemii

ROZPRAWA DOKTORSKA

Magdalena Tomanek

**Charakterystyka stanów elektronowych cząsteczek
KH i RbH oraz ich jonów na podstawie wieloreferencyjnej
metody sprzężonych klasterów**

Promotor: prof. dr hab. Monika Musiał

Katowice, 2023

Streszczenie

Celem rozprawy doktorskiej jest precyzyjna charakterystyka stanów elektronowych wodorków metali alkalicznych oraz ich jonów przy użyciu metod *ab initio* z korelacją wszystkich elektronów. Przedmiotem badań są cząsteczki KH i RbH oraz jony KH^+ , RbH^+ , KH^- i RbH^- . Te układy są także interesującym przedmiotem badań eksperymentalnych prowadzonych w ultraniskich temperaturach. Jednakże dla właściwej interpretacji obserwowanych efektów konieczna jest relatywnie dokładna znajomość krzywych energii potencjalnej. Znajomość tych krzywych pozwala na pełny opis struktury oscylacyjnej, mechanizmu zrywania wiązania oraz kompletu własności molekularnych.

Analizowane cząsteczki dysocjują na fragmenty otwartopowłokowe, natomiast ich jony są układami otwartopowłokowymi. Taki stan rzeczy nastęca trudności w wyborze metody obliczeniowej. Konsystentne obliczenia energii w funkcji długości wiązania wymagałyby stosowania metody Hartree-Focka bez restrykcji spinowych (UHF), z jej znanymi niedogodnościami takimi jak kontaminacja spinowa czy pojawiający się brak zbieżności rozwiązań zarówno na poziomie metody Hartree-Focka jak i w metodach posthartree-fockowskich (zwłaszcza dla dużych wartości R). W rozprawie doktorskiej zaproponowano rozwiązanie, które umożliwia zastosowanie metody Hartree-Focka z restrykcjami spinowymi (RHF), tym samym unikając problemów związanych z użyciem funkcji UHF. Mianowicie, za układ referencyjny, przyjęto dwukrotnie zjonizowaną molekułę MeH^{2+} , która, sama będąc układem zamkniętopowłokowym, także dysocjuje na fragmenty zamkniętopowłokowe. Jeżeli dla takiego układu referencyjnego zastosujemy wieloreferencyjną metodę sprzężonych klasterów (CC) sformułowaną w sektorze (2,0) przestrzeni Focka (FS) to otrzymamy rezultaty odnoszące się do neutralnej molekuły. Oznaczenie sektora przestrzeni Focka jako (2,0) oznacza, że sektor ten opisuje strukturę elektronową po przyłączeniu do układu referencyjnego dwóch elektronów. W przypadku wodorków metali alkalicznych dwukrotnie zjonizowana molekuła MeH^{2+} , dysocjuje na (zamkniętopowłokowy) kation metalu alkalicznego i proton. Zatem zasadnicza przeszkoda w stosowaniu zamkniętopowłokowego formalizmu obliczeniowego została usunięta.

Etapem pośrednim dla obliczeń w sektorze (2,0) są obliczenia dla sektora (1,0), a więc dla układu powstałego po przyłączeniu jednego elektronu do dwudodatniego układu referencyjnego. Sektor (1,0) stosuje się w obliczeniach standardowego (tj. pojedynczego) powinowactwa elektronowego, o ile jako układ referencyjny przyjmujemy neutralną molekułę. Natomiast przyjmując dwudodatni jon jako strukturę referencyjną otrzymamy wyniki odnoszące się do jednododatnich jonów. Zatem obok krzywych energii potencjalnej cząsteczek KH i RbH otrzymujemy – przy tym samym zamkniętopowłokowym układzie referencyjnym – także krzywe energii potencjalnej dla jonów KH^+ i RbH^+ .

Uzupełniająco, wykonano obliczenia energii dla stanu podstawowego jonów ujemnych wspomnia-

nych molekuł zakładając tym razem, że układem odniesienia jest dwuujemny jon MeH^{2-} . Uzyskanie wyników odnoszących się do jonów MeH^- wymagało zastosowania metody FS-CC w sektorze (0,1). Podobnie jak w przypadku cząsteczek neutralnych czy jonów jednododatnich, taka strategia także umożliwiała przeprowadzenie obliczeń w całym zakresie odległości międzyatomowych dla funkcji referencyjnej RHF.

Innym elementem, który należało wziąć pod uwagę w obliczeniach jest fakt, że w przypadku cięższych metali alkalicznych, jak potas czy rubid, efekty relatywistyczne nie są zaniedbywalne. Wobec tego, zostały one uwzględnione w obliczeniach na poziomie metody DK3 (Douglas-Kroll third order) i/lub IOTC (Infinite-Order Two-Component). Zastosowana w obliczeniach (dla cząsteczek KH oraz RbH) metoda sprzężonych klasterów, zawierająca moduł FS-CC, stanowi lokalny wariant użytych pakietów obliczeniowych ACES II i GAMESS.

Warto również zaznaczyć, że dla cząsteczek oraz kationów opracowano nowe bazy funkcyjne, stosując metodę *even tempered*. Jakość tak otrzymanych nowych baz została przetestowana poprzez wykonanie obliczeń energii wbudzeń dla atomów potasu, rubidu i wodoru.

Reasumując, po raz pierwszy w literaturze wykonano obliczenia dla cząsteczek KH i RbH oraz jonów KH^+ , RbH^+ , KH^- i RbH^- przy użyciu wieloreferencyjnej metody sprzężonych klasterów z wykorzystaniem trzech sektorów walencyjnej przestrzeni Focka: (2,0), (1,0) oraz (0,1). Niestandardowe podejście do obliczania energii dla wspomnianych układów pozwoliło na otrzymanie poprawnych krzywych energii potencjalnej w całym zakresie odległości międzyatomowych i na ich podstawie wyznaczenie wybranych stałych spektroskopowych na bazie funkcji referencyjnej RHF bez problemów z uzbieżnieniem równań czy kontaminacją spinową.

Abstract

The aim of the dissertation is an accurate description of the electronic states for the alkali hydrides and their molecular ions using *ab initio* methods with all electrons correlated. The molecules KH , RbH and their ions: KH^+ , RbH^+ , KH^- , RbH^- were studied. These systems are interesting also for the experimental research conducted in the ultralow temperatures. However, this kind of experiments requires an access to the accurate potential energy curves. The latter allow to describe vibrational structure, mechanism of the bond breaking and molecular properties.

The studied molecules dissociate into open-shell parts, while their ions are open-shell systems. This could be an issue, when it comes to choosing a computational method. Consistent calculations of the molecular energy in the wide range of internuclear distances would require using the UHF (Unrestricted Hartree-Fock) method with its well known disadvantages such as a spin contamination or problems with the convergence both at the HF level as well as at the post-HF ones (especially for the large values of R). A solution which allows to use restricted Hartree-Fock (RHF) scheme and to avoid problems generated by the UHF method, is proposed in the current work. Namely, a doubly ionized molecule MeH^{2+} was adopted as a reference followed by using the multireference Coupled Cluster (CC) method formulated in the (2,0) sector of the Fock space (FS). The latter scheme provides results for the system with additional two electrons added to the reference. If as a reference we adopt a neutral system then the FS(2,0) results refer to the double electron affinity. On the other hand, if the reference is a doubly positive ion then the FS(2,0) sector provides results for the neutral molecule. For alkali hydrides the doubly ionized molecule MeH^{2+} dissociates into a cation of alkali metal and a proton. Therefore, the main obstacle to using the closed-shell computational formalism has been removed.

The potential energy curves for cations of the studied hydrides are obtained as results of the calculation within the (1,0) sector. The FS(1,0) sector applies to the situation where a single electron is added to the reference which in the standard approach (when the reference is a neutral molecule) provides the (single) electron affinity. In the current calculations when the double positive ion MeH^{2+} is adopted as a reference the FS (1,0) calculations result in the description of the MeH^+ cation.

Additionally, calculations of the ground state for the negative ions of the studied molecules were also performed with the assumption that the reference system in this case is a double anion MeH^{2-} . In order to obtain the results referring to the single anion MeH^- the (0,1) sector of the Fock space must be used. Similarly as in the cases of neutral molecules and single cations such a strategy made possible to use the RHF function in the whole range of the interatomic distances.

It is important to realize that when treating the heavier alkali metals, like potassium or rubi-

dium, the relativistic effects are not negligible. Therefore, the latter were taken into account in computations by the DK3 (Douglas-Kroll third order) and/or IOTC (Infinite-Order Two-Component) methods. Method FS-CCSD (2,0), used in the current work for molecules KH and RbH , is a module built-in into the local version of the ACES II and GAMESS computational packages.

It is important to emphasize, that for the studied molecules and their cations the new basis functions were obtained with *even tempered* method. Quality of the latter was tested by calculations of the energy of electronic excitations for potassium, rubidium and hydrogen atoms.

To sum up, for the first time in the literature, the calculations of the potential energy curves for molecules KH , RbH and ions: KH^+ , RbH^+ , KH^- , RbH^- were done using the multireference coupled cluster method performed within the three sectors of the Fock space: (2,0), (1,0) and (0,1). The nonstandard approach to these calculations allowed to obtain potential energy curves in whole range of internuclear distances and to compute selected spectroscopic constants using RHF function as a reference and avoiding problems with convergence and spin contamination.

Spis treści

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Wstęp | 6 |
| 2 | Metody obliczeniowe | 9 |
| 2.1 | Metoda Hartree-Focka – HF | 9 |
| 2.1.1 | Metoda Hartree-Focka-Roothaana – HFR | 12 |
| 2.2 | Metoda sprzężonych klasterów | 15 |
| 2.2.1 | Model CCSD | 18 |
| 2.2.2 | Model CCSDT | 18 |
| 2.2.3 | Wariant CCSD(T) | 19 |
| 2.2.4 | Wariant CCSDT-3 | 20 |
| 2.3 | Metoda równań ruchu sprzężonych klasterów | 20 |
| 2.3.1 | Model EOM-CCSD | 22 |
| 2.3.2 | Model EOM-CCSDT | 23 |
| 2.4 | Wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów w ujęciu przestrzeni Focka | 25 |
| 2.4.1 | Ujęcie wieloreferencyjne | 25 |
| 2.4.2 | Sformułowanie w przestrzeni Focka | 27 |
| 2.4.3 | Sektor (1,0) | 33 |
| 2.4.4 | Sektor (0,1) | 35 |
| 2.4.5 | Sektor (2,0) | 35 |
| 2.4.6 | Hamiltonian pośredni | 36 |
| 3 | Badania własne | 41 |
| 3.1 | Cząsteczka KH | 44 |
| 3.1.1 | Krzywe energii potencjalnej | 48 |
| 3.1.2 | Stałe spektroskopowe | 57 |
| 3.2 | Jon KH^+ | 68 |
| 3.2.1 | Krzywe energii potencjalnej | 70 |
| 3.2.2 | Stałe spektroskopowe | 79 |
| 3.3 | Jon KH^- | 85 |
| 3.3.1 | Krzywe energii potencjalnej | 86 |
| 3.3.2 | Stałe spektroskopowe | 91 |
| 3.4 | Cząsteczka RbH | 93 |
| 3.4.1 | Krzywe energii potencjalnej | 94 |

| | | |
|----------|---------------------------------------|------------|
| 3.4.2 | Stałe spektroskopowe | 104 |
| 3.5 | Jon RbH^+ | 112 |
| 3.5.1 | Krzywe energii potencjalnej | 112 |
| 3.5.2 | Stałe spektroskopowe | 122 |
| 3.6 | Jon RbH^- | 127 |
| 3.6.1 | Krzywe energii potencjalnej | 128 |
| 3.6.2 | Stałe spektroskopowe | 131 |
| 4 | Podsumowanie | 132 |
| | Literatura | 136 |
| | Dodatek | 152 |

1 Wstęp

Wodorki metali alkalicznych oraz ich jony są od dłuższego czasu przedmiotem zainteresowań zarówno chemików teoretyków jak i eksperymentatorów [1–28]. Okazały się one wyjątkowo interesującym obiektem badań prowadzonych w ultraniskich temperaturach. Jednakże w tego rodzaju badaniach, dla właściwej interpretacji obserwowanych efektów, konieczna jest dokładna znajomość krzywych energii potencjalnej, tzn. krzywych przedstawiających zależność energii potencjalnej dwuatomowej cząsteczki od długości wiązania. Znajomość tych krzywych pozwala na pełny opis struktury oscylacyjnej, mechanizmu zrywania wiązania oraz kompletu własności molekularnych.

Do zajęcia się badaniem krzywych energii potencjalnej dla układów dwuatomowych, których szczególnym przypadkiem są wodorki metali alkalicznych, skłonił mnie fakt, że grupa badawcza, w której realizowałam swoją pracę doktorską, dysponuje unikatowym narzędziem teoretycznym, szczególnie przydatnym do opisu dysocjacji wiązań pojedynczych. Jest nim wieloreferencyjna (MR) metoda sprzężonych klasterów (CC) sformułowana w sektorze (2,0) przestrzeni Focka (Fock Space – FS) [29]. Oznaczenie sektora przestrzeni Focka jako (2,0) oznacza, że sektor ten opisuje strukturę elektronową po przyłączeniu do układu referencyjnego dwóch elektronów. Dla badanych układów jest to sytuacja nadzwyczaj korzystna, ponieważ zasadniczą przeszkodą w poprawnym opisie homolitycznej dysocjacji wiązania pojedynczego standardowymi metodami chemii kwantowej jest fakt, że układ AB , o zamkniętopowłokowej strukturze w pobliżu równowagowej długości wiązania, przyjmuje charakter otwartopowłokowy w granicy dysocjacji: $AB \rightarrow A^{\cdot} + B^{\cdot}$. Konsystentne obliczenia energii w funkcji długości wiązania wymagałyby stosowania metody Hartree-Focka bez restrykcyj spinowych - UHF (Unrestricted Hartree-Fock). Metoda UHF niesie ze sobą szereg niedogodności - kontaminację spinową i problemy z uzbieżnieniem zarówno równań HF jak i równań w metodach posthartree-fockowskich [30]. Sytuacja zmienia się diametralnie, gdy za układ referencyjny przyjmuje się dwukrotnie zjonizowaną molekułę AB^{2+} , która, zachowując strukturę zamkniętopowłokową w położeniu równowagi, dysocjuje również na fragmenty zamkniętopowłokowe: $AB^{2+} \rightarrow A^{+} + B^{+}$. Zastosowanie do dwukrotnie zjonizowanego układu metody FS-CC (2,0) umożliwia uzyskanie wyników odnoszących się do molekuły neutralnej.

W przypadku dimerów metali alkalicznych lub wodorków metali alkalicznych dwukrotnie zjonizowana molekuła AB^{2+} dysocjuje na zamkniętopowłokowe kationy metali alkalicznych lub proton (w przypadku wodorków). Wobec czego, zasadnicza przeszkoda w stosowaniu zamkniętopowłokowego formalizmu obliczeniowego została usunięta. Na podkreślenie zasługuje także fakt, iż metoda CC, a także jej wariant wieloreferencyjny, należą do grupy metod wymiarowo ekstensywnych, czyli poprawnie opisujących energię układu dla nieoddziałujących odseparowanych składników [31]. Ta cecha powoduje, że metoda CC, niezależnie od korzystnej sytuacji związanej z sektorem (2,0), jest

preferowana do opisu procesu dysocjacji. Zastosowanie metody FS-CC okazało się szczególnie korzystne do badań szeregu dwuatomowych połączeń metali alkalicznych [29, 32–38]. Między innymi, dla cząsteczki Li_2 [33] udało się uzyskać wspomnianą metodą najdokładniejsze wyniki teoretyczne, bezkonkurencyjne jeżeli chodzi o zgodność z eksperymentem.

Celem badań opisanych w niniejszej rozprawie doktorskiej było zastosowanie omówionej metody do precyzyjnego opisu stanów elektronowych wodorków KH i RbH , które dla chemika teoretyka stanowią dużo większe wyzwanie aniżeli wodorki atomów lżejszych. Dzieje się tak dlatego że: po pierwsze, w niniejszych badaniach korelowane są wszystkie elektrony, także powłok wewnętrznych, co wymaga zastosowania rozległych baz funkcyjnych i tym samym obliczenia stają się bardziej wymagające, oraz, po drugie, dla atomów typu K i Rb należy uwzględnić efekty relatywistyczne, co dodatkowo komplikuje i tak już złożony problem. Efekty relatywistyczne zostały oszacowane na podstawie metod skalarnych, takich jak: metoda Douglasa-Krolla [39, 40] (DK) oraz metoda IOTC (Infinite-Order Two-Component) [41–46]. Przeprowadzone obliczenia wskazują, że porównywalną dokładność do metody IOTC uzyskuje się na poziomie poprawki Douglasa-Krolla trzeciego rzędu (DK3) i taki wariant zastosowano w pracy obok metody IOTC. Natomiast, skuteczność metody IOTC zależy praktycznie wyłącznie od wyboru bazy funkcyjnej [44, 45]. Wykonane obliczenia mają na celu dostarczenie wiarygodnych wyników teoretycznych dla cząsteczek KH i RbH dla kilkunastu stanów elektronowych, a więc zarówno dla tych, dla których dostępne są dane eksperymentalne, jak i dla tych, dla których wartości teoretyczne są jedynym źródłem informacji o cząsteczce.

Znajomość potencjałów międzyatomowych oraz stałych spektroskopowych jest kluczowa w poszukiwaniu nowych ścieżek syntezy ultrazimnych molekuł. Badania zderzeń w ultraniskich temperaturach wskazują, że niektóre wzbudzone stany elektronowe są szczególnie użyteczne w procesach fotoasocjacji ultrazimnych atomów [47]. Głównie chodzi o te, które charakteryzują się bardzo płytkim minimum na krzywej energii potencjalnej. M.in. stan $1^3\Sigma^+$ w cząsteczce RbH posiada bardzo ograniczoną liczbę poziomów oscylacyjnych, co go szczególnie predestynuje do prowadzenia eksperymentów fotoasocjacyjnych [48]. Dokładne obliczenia *ab initio*, które stanowią dane referencyjne dla wyznaczania poprawnych krzywych energii potencjalnej dla dimerów metali alkalicznych, zostały ujęte w pracach [32, 33, 37, 38]. Autorzy wyznaczyli poprawne krzywe energii potencjalnej i na ich podstawie obliczyli wybrane stałe spektroskopowe kolejno dla cząsteczek Rb_2 , Li_2 , $NaLi$ oraz Na_2 .

Przedmiotem zainteresowań eksperymentatorów są także kationy wodorków metali alkalicznych. Umożliwiają one przewidywanie przebiegu zderzeń protonu z atomami metali alkalicznych, takie zderzenia są obserwowane, m.in. w przestrzeni międzygwiazdnej. Podobne eksperymenty prowadzi się także w laboratoriach, gdzie w warunkach plazmy bada się procesy przeniesienia ładunku między atomem metalu alkalicznego i protonem. W naszych obliczeniach krzywe energii potencjalnej dla

dotatnich jonów rozważanych molekuł otrzymuje się jako dodatkowy wynik w obliczeniach dla sektora (2,0). Strategia obliczeniowa przyjęta w tym przypadku jest identyczna jak dla cząsteczek obojętnych. Stosując metodę FS-CC (2,0) otrzymuje się także rozwiązania dla sektora (1,0), którego rezultatem są wyniki obliczeń po przyłączeniu jednego elektronu do układu referencyjnego (MeH^{2+}), (Me=K,Rb), a więc odnoszące się do jonu dodatniego. Podobnie jak w przypadku sektora (2,0) umożliwia to opis otwartopowłokowego kationu MeH^+ na podstawie obliczeń typu RHF.

Dodatkowo, wykonano obliczenia energii dla jonów ujemnych wspomnianych molekuł, przy czym, w tym przypadku, jako układ referencyjny przyjęto dwuujemny anion MeH^{2-} , dysocjujący na zamkniętopowłokowe aniony A^- oraz H^- . Zastosowanie dla takiego układu metody FS-CC w sektorze (0,1), pozwalającej opisać stany elektronowe po usunięciu jednego elektronu, daje rezultaty dla jednoujemnego jonu MeH^- . Rozszerzenie obliczeń także na jony ujemne pozwoliło na uzyskanie pełnego zestawu krzywych energii potencjalnej dla wodorków KH i RbH oraz ich jonów.

W rozdziale drugim zostaną omówione stosowane metody obliczeniowe, poczynając od metody Hartree-Focka, poprzez jednoreferencyjną metodę sprzężonych klasterów, metodę CC połączoną z teorią równań ruchu (EOM), a skończywszy na wieloreferencyjnej metodzie CC sformułowanej w przestrzeni Focka w sektorach (1,0), (0,1) i (2,0). Wspomniana teoria EOM nie stanowi odrębnej metody obliczeniowej stosowanej w niniejszych badaniach, jednakże, o czym jest mowa w ostatniej części rozdziału drugiego, sformułowanie oparte na hamiltonianie pośrednim, sprowadza się do posłużenia się metodą IP (Ionization Potential)-EOM-CC w przypadku sektora (0,1), metodą EA (Electron Affinity)-EOM-CC w przypadku sektora (1,0) oraz metodą DEA (Double Electron Affinity)-EOM-CC w przypadku sektora (2,0). Dla sektorów jednowalencyjnych wartości własne uzyskane w metodzie EOM są identyczne z tymi otrzymanymi w metodzie FS-CC, natomiast wektory własne muszą być odpowiednio zmodyfikowane, by mogły być użyte w wyższych sektorach metody FS-CC. W przypadku sektora (2,0), podejście oparte na hamiltonianie pośrednim, wymaga modyfikacji macierzy DEA-EOM przez tzw. dressing, będący funkcją amplitud sektora (1,0), co sprawia, że obserwowana, w sektorach jednowalencyjnych równoważność FS i EOM, znika. Warto zaznaczyć, że hamiltonian pośredni stanowi istotny element stosowanej metody obliczeniowej, bez którego nie udałooby się uzyskać rozwiązania równań w żadnym z rozważanych sektorów.

Badaniom własnym został poświęcony Rozdział 3., gdzie w krótkim wstępie wyszczególniono etapy przeprowadzonych obliczeń, opisano modyfikacje standardowych pakietów obliczeniowych oraz bazy funkcyjne wykorzystane w obliczeniach. Przedstawiono także strategię obliczeniową przyjętą w niniejszej pracy, pozwalającą realizować obliczenia dla układów otwartopowłokowych na podstawie funkcji referencyjnej RHF. Rozdział ten składa się z podrozdziałów odpowiadających badanym układom, czyli KH , KH^+ , KH^- oraz RbH , RbH^+ i RbH^- . W każdym z nich, po krótkim wstępie,

przedstawiono wyznaczone krzywe energii potencjalnej oraz wybrane stałe spektroskopowe wraz z dyskusją otrzymanych wyników oraz ich porównaniem z danymi literaturowymi. W podsumowaniu, stanowiącym zakończenie rozprawy doktorskiej, przeprowadzono dyskusję przydatności wieloreferencyjnej metody sprzężonych klasterów, zrealizowanej w wybranych sektorach przestrzeni Focka, do wyznaczania krzywych energii potencjalnej i stałych spektroskopowych w relacji do metod standardowych. Wskazano także możliwe zastosowania wykonanych obliczeń. Uzupełnieniem niniejszej pracy jest Dodatek, gdzie Czytelnik może znaleźć wartości energii dla poszczególnych długości wiązań dla badanych układów.

2 Metody obliczeniowe

2.1 Metoda Hartree-Focka – HF

W ramach przybliżenia jednoelektronowego każdemu elektronowi w układzie przypisujemy jego własną funkcję falową $\varphi(i)$, nazywaną spinorbitalem. Zgodnie z tym przybliżeniem funkcja falowa spełniająca zakaz Pauliego i warunek nieodróżnialności cząstek dla układu N elektronów jest wyznacznikiem Slatera Φ_0 , utworzonym ze spinorbitali:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (1)$$

lub w bardziej zwartej formie:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\varphi_1 \varphi_2 \cdots \varphi_N| \quad (2)$$

Spinorbitale φ_i wyznaczone są w oparciu o kryterium wariacyjne dające najniższą energię dla funkcji falowej Φ_0 . Metodę wyznaczania spinorbitali nazywamy, od nazwisk jej twórców, metodą Hartree-Focka (HF). Równania Hartree-Focka zapisane w ogólnej postaci z wykorzystaniem operatora Focka $F(i)$ mają postać:

$$F(i)\varphi_p(i) = \epsilon_p\varphi_p(i) \quad p = 1, 2, \cdots N \quad (3)$$

gdzie ϵ_p jest energią elektronu opisywanego spinorbitalem φ_p . Operator Focka składa się z części jednoelektronowej $h(i)$ oraz części dwuelektronowej, reprezentującej oddziaływanie międzyelektronowe, wyrażone przez operator kulombowski $J_q(i)$ oraz wymienny $K_q(i)$:

$$F(i) = h(i) + \sum_{q=1}^N J_q(i) - \sum_{q=1}^N K_q(i) \quad (4)$$

Część jednoelektronowa zawiera w sobie operator energii kinetycznej i operator kulombowskiego oddziaływania elektronów z jądrami atomowymi (w liczbie K) o ładunku Z_α . W jednostkach atomowych (stosowanych w niniejszym rozdziale) przybiera ona formę:

$$h(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \quad (5)$$

gdzie $r_{i\alpha}$ reprezentuje odległość elektronu i od jądra α . Operator kulombowski zdefiniowany jest wyrażeniem:

$$J_q(i)\varphi_p(i) = \left[\int \varphi_q^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_q(j) d\tau_j \right] \varphi_p(i) \quad (6)$$

natomiast operator wymienny – wyrażeniem:

$$K_q(i)\varphi_p(i) = \left[\int \varphi_q^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_p(j) d\tau_j \right] \varphi_q(i) \quad (7)$$

Całkowita energia elektronowa jest wartością oczekiwaną dla elektronowego operatora Hamiltona:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^K \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{r_{ij}} = \sum_i h(i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (8)$$

i dana jest wyrażeniem:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (9)$$

gdzie

$$h_i = \int \varphi_i^*(1) h(1) \varphi_i(1) d\tau_1 \quad (10)$$

$$J_{ij} = \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (11)$$

$$K_{ij} = \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(1) \varphi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (12)$$

Spośród symboli użytych w powyższych równaniach definicji wymaga tylko r_{ij} , reprezentujące odległość między elektronami i oraz j . Równania Hartree-Focka zapisane w sposób ogólny w równaniu (3), nabierają konkretnych kształtów po uwzględnieniu w spinorbitalu części spinowej w sposób jawny:

$$\varphi(i) = \phi(i)\sigma(i) \quad (13)$$

gdzie przez ϕ oznaczono część przestrzenną spinorbitalu a przez σ część spinową równą α lub β . Wprowadzenie spinu generuje dwie zasadnicze sytuacje: pierwszą bardziej ogólną, w której część przestrzenna związana z funkcją spinową α jest różna od części przestrzennej związanej ze spinem β i drugą, w której części przestrzenne związane z różnymi funkcjami spinowymi są jednakowe. W pierwszym przypadku mamy do czynienia z metodą Hartree-Focka bez ograniczeń spinowych, w drugim – z metodą z ograniczeniami spinowymi.

Metoda Hartree-Focka bez ograniczeń spinowych – UHF (Unrestricted HF)

W metodzie Hartree-Focka bez ograniczeń spinowych (Unrestricted Hartree-Fock UHF) rozważa się układ l spinorbitali o spinie α i k spinorbitali o spinie β , część przestrzenna dla obydwu typów spinorbitali jest różna:

$$\Phi_0^{UHF} = |\phi_1\alpha\phi'_1\beta\phi_2\alpha\phi'_2\beta\cdots\phi_k\alpha\phi'_k\beta\cdots\phi_l\alpha| \quad (14)$$

Dla takiej funkcji wyznacznikowej wartość elementu macierzowego $E_{UHF} = \langle \Phi_0^{UHF} | H | \Phi_0^{UHF} \rangle$ wynosi:

$$E_{UHF} = \sum_{p=1}^l h_p + \sum_{p'=1}^k h_{p'} + \frac{1}{2} \sum_{p,q=1}^l (J_{pq} - K_{pq}) + \frac{1}{2} \sum_{p',q'=1}^k (J_{p'q'} - K_{p'q'}) + \sum_{p=1}^l \sum_{q'=1}^k J_{pq'} \quad (15)$$

Należy rozwiązać dwa układy równań Hartree-Focka:

$$\begin{aligned} F(i)\phi_p(i) &= \epsilon_p\phi_p(i) \quad p = 1, 2, \dots, l \\ F'(i)\phi'_p(i) &= \epsilon'_p\phi'_p(i) \quad p = 1, 2, \dots, k \end{aligned} \quad (16)$$

gdzie operatory Focka przyjmują postać:

$$F(i) = h(i) + \sum_{q=1}^l (J_q(i) - K_q(i)) + \sum_{q=1}^k J'_q(i) \quad (17)$$

$$F'(i) = h(i) + \sum_{q=1}^k J'_q(i) - K'_q(i) + \sum_{q=1}^l J_q(i) \quad (18)$$

Metodę UHF stosuje się do układów otwartopowłokowych, jednak ma ona pewne ograniczenia. Jak już wspomniano, występują problemy takie jak: kontaminacja spinowa, będąca skutkiem faktu, że funkcja falowa z równania (14) nie jest funkcją operatora kwadratu spinu. Alternatywą dla metody UHF może być metoda ROHF (Restricted Open-Shell HF) [49], gdzie stosuje się podwójnie obsadzone orbitale molekularne na tyle, na ile jest to możliwe.

Metoda Hartree-Focka z ograniczeniami spinowymi – RHF (Restricted HF)

Metoda Hartree-Focka z ograniczeniami spinowymi (RHF) stosuje się do układów zamkniętopowłokowych zawierających $N/2$ orbitali (każdy podwójnie obsadzony):

$$\Phi_0^{RHF} = |\phi_1\alpha\phi_1\beta\phi_2\alpha\phi_2\beta\cdots\phi_{\frac{N}{2}}\alpha\phi_{\frac{N}{2}}\beta| \quad (19)$$

a odpowiednie wyrażenie na energię ma postać:

$$E_{RHF} = 2 \sum_{p=1}^{\frac{N}{2}} h_p + \sum_{p,q=1}^{\frac{N}{2}} (2J_{pq} - K_{pq}) \quad (20)$$

Równania Hartree-Focka w metodzie RHF zapisuje się jako:

$$F(i)\phi_p(i) = \epsilon_p\phi_p(i) \quad p = 1, 2, \dots, \frac{N}{2} \quad (21)$$

natomiast operator Focka przyjmuje postać:

$$F(i) = h(i) + \sum_{q=1}^{\frac{N}{2}} [2J_q(i) - K_q(i)] \quad (22)$$

Równania metody RHF są znacznie prostsze do rozwiązania, przede wszystkim funkcja Φ_0^{RHF} jest funkcją czystą spinowo, poza tym w metodzie RHF rozwiązujemy tylko $\frac{N}{2}$ równań. Ponadto równania RHF łatwiej zbiegają, a więc wymagają mniejszej liczby iteracji, a sytuacje, kiedy iteracje mają charakter rozbieżny, zdarzają się zdecydowanie rzadziej niż w przypadku metody UHF. Można więc stwierdzić, że pożądaną metodą obliczeniową generującą funkcję referencyjną Φ_0 jest metoda RHF.

2.1.1 Metoda Hartree-Focka-Roothaana – HFR

Równania Hartree-Focka przedstawione powyżej stanowią układ równań całkowo-różniczkowych, trudnych do rozwiązania w przypadku układów molekularnych. W praktycznych zastosowaniach

korzystamy z algebraicznej wersji równań HF otrzymanych po rozwinięciu spinorbitalu na funkcje bazowe:

$$\phi_i = \sum_r^n c_{ri} \chi_r \quad (23)$$

χ_r oznacza znane funkcje, tworzące tzw. bazę funkcyjną, n - jest jej rozmiarem, natomiast c_{ri} są współczynnikami rozwinięcia. Ten wariant metody Hartree-Focka, w którym poszukiwanie funkcji zastąpione jest poszukiwaniem współczynników c_{ri} , a więc liczb, nosi nazwę metody Hartree-Focka-Roothaana (HFR). Równania HFR, tzw. równania sekularne, najwygodniej zapisać w postaci macierzowej:

$$\mathbf{FS} = \mathbf{SCE} \quad (24)$$

Macierz \mathbf{F} jest macierzą Focka, zdefiniowana dla przypadku RHF w następujący sposób:

$$F_{rs} = h_{rs} + \sum_{tu} p_{tu} (\langle rt|su \rangle - \frac{1}{2} \langle rt|us \rangle) \quad (25)$$

Pierwszy składnik prawej strony to element macierzowy operatora jednoelektronowego zapisanego (stosując nawiasy dirakowskie na oznaczenie całek) jako

$$h_{rs} = \langle \chi_r | h | \chi_s \rangle \quad (26)$$

p_{tu} jest elementem macierzy gęstości:

$$p_{tu} = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} c_{ti}^* c_{ui} \quad (27)$$

natomiast całki dwuelektronowe są zdefiniowane jako:

$$\langle rt|su \rangle = \int \chi_r^*(1) \chi_t^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_s(1) \chi_u(2) dr_1 dr_2 \quad (28)$$

W równaniu (24) pojawia się także macierz całek nakładania, której elementy są dane wyrażeniem:

$$S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle \quad (29)$$

Macierz \mathbf{C} jest poszukiwaną macierzą współczynników rozwinięcia, której elementy zostały wykorzystane do konstrukcji macierzy gęstości, równanie (27).

W celu bardziej szczegółowej analizy poszczególnych wkładów do energii wygodnie jest rozdzielić część jednoelektronową na dwa składniki: energię kinetyczną, T_{rs} , i energię oddziaływania elektron-jądro, V_{rs} :

$$h_{rs} = T_{rs} + V_{rs} \quad (30)$$

$$T_{rs} = \langle \chi_r | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_s \rangle \quad (31)$$

$$V_{rs} = \langle \chi_r | -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} | \chi_s \rangle \quad (32)$$

$$(33)$$

Schemat iteracyjny metody HFR można opisać w dziesięciu punktach:

1. Wybór bazy funkcyjnej χ_r .
2. Wyznaczenie całek $S_{rs}, T_{rs}, V_{rs}, \langle rs|tu \rangle$.
3. Ortogonalizacja bazy funkcyjnej: $S^{-1/2}$.
4. Przyjęcie startowych wartości macierzy gęstości w wybranej bazie funkcyjnej.
5. Konstrukcja macierzy Focka.
6. Przejście do bazy zortogonalizowanej $F' = S^{-1/2} F S^{-1/2}$.
7. Diagonalizacja macierzy $F' : C'$.
8. Wyznaczenie macierzy C: $C = S^{-1/2} C'$.
9. Wyznaczenie macierzy gęstości p_{rs} .
10. Jeżeli kryterium zbieżności nie jest spełnione należy wrócić do punktu 5.

W tym schemacie zostają wyznaczone spinorbitale molekularne, w kolejnym kroku wyznacza się wkłady do energii. Wyznaczenie energii można podzielić na składniki odpowiadające poszczególnym składnikom hamiltonianu. Czyli pięć wyrazów odpowiadających: energii kinetycznej elektronów, energii potencjalnej oddziaływania elektronów z jądrami atomowymi, energii kulombowskiego odpychania elektronów, energii oddziaływania wymiennego i składnik stały odpowiedzialny za energię odpychania jąder atomowych:

$$E_{HF} = E_{kin} + E_{ne} + E_{coul} + E_{ex} + E_{nn} \quad (34)$$

$$E_{kin} = \sum_{rs} p_{rs} T_{rs} \quad (35)$$

$$E_{ne} = \sum_{rs} p_{rs} V_{rs} \quad (36)$$

$$E_{coul} = \sum_{rstu} p_{rs} p_{tu} \langle rt|su \rangle \quad (37)$$

$$E_{ex} = - \sum_{rstu} p_{rs} p_{tu} \langle rt|us \rangle \quad (38)$$

$$E_{nn} = \sum_{\alpha, \beta; \alpha > \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (39)$$

2.2 Metoda sprzężonych klasterów

Zanim zostaną opisane szczegółowo równania metody sprzężonych klasterów [31, 50–68], należy przypomnieć równanie Schrödingera będące punktem wyjścia do dalszych rozważań:

$$H|\Psi_0\rangle = E_0|\Psi_0\rangle \quad (40)$$

Operator Hamiltona można zapisać w porządku normalnym (H_N) jako: $H_N = H - \langle \Phi_0|H|\Phi_0\rangle = H - E_{HF}$, wtedy równanie Schrödingera przyjmuje postać:

$$H_N|\Psi_0\rangle = \Delta E_0|\Psi_0\rangle \quad (41)$$

Istotą metody sprzężonych klasterów jest eksponencjalne rozwinięcie funkcji falowej:

$$|\Psi_0\rangle = e^T|\Phi_0\rangle \quad (42)$$

T jest operatorem odpowiedzialnym za wzbudzenia elektronowe:

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots \quad (43)$$

a poszczególne operatory wzbudzeń n -krotnych można zapisać poprzez formalizm drugiej kwantyzacji następująco:

$$T_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{ij\dots ab\dots} t_{ij\dots ab\dots}^{ab\dots} a^\dagger b^\dagger \dots j i \quad (44)$$

Natomiast, wartością własną dla hamiltonianu zapisanego w porządku normalnym jest energia korelacji elektronowej $\Delta E_0 = E_0 - E_{HF}$. Operator H_N zapisuje się w formalizmie drugiej kwantyzacji jako:

$$H_N = H_0 + W_N = \sum_r \epsilon_r \{r^\dagger r\} + \frac{1}{4} \sum_{rstu} \langle rs||tu \rangle \{r^\dagger s^\dagger ut\} \quad (45)$$

znak $\{\dots\}$ oznacza, że operatory wewnątrz klamry są zapisane w porządku normalnym, a sumowanie po r, s, \dots przebiega po całym zakresie poziomów jednoelektronowych. Zapis $\langle rs||tu \rangle$ oznacza antysymetryzowaną całkę dwuelektronową:

$$\langle rs||tu \rangle = \langle rs|tu \rangle - \langle rs|ut \rangle \quad (46)$$

a całka $\langle rs|tu \rangle$ jest zdefiniowana analogicznie jak w równaniu (28), ale indeksy odnoszą się w tym przypadku do orbitali molekularnych (a nie do funkcji bazowych):

$$\langle rs|tu \rangle = \int \int \phi_r^*(1) \phi_s^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_t(1) \phi_u(2) dr_1 dr_2 \quad (47)$$

Wstawiając funkcję falową, zdefiniowaną w metodzie CC, równanie (42), do równania Schrödingera (41) i mnożąc lewostronnie przez e^{-T} otrzymujemy:

$$e^{-T} H_N e^T |\Phi_0\rangle = \Delta E_0 |\Phi_0\rangle \quad (48)$$

Rzutując powyższe równanie na Φ_0 otrzymujemy wyrażenie na energię korelacji:

$$\langle \Phi_0 | e^{-T} H_N e^T | \Phi_0 \rangle = \Delta E_0 \quad (49)$$

$e^{-T} H_N e^T = (H_N e^T)_c$ jest operatorem Hamiltona transformowanym przez podobieństwo \bar{H}_N . Wobec tego, wyrażenie na energię korelacji można zapisać:

$$\Delta E_0 = \langle \Phi_0 | (H_N e^T)_c | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \bar{H}_N | \Phi_0 \rangle \quad (50)$$

Indeks c w powyższym wyrażeniu oznacza wyrazy spójne (ang. connected), co zapewnia wymiarową ekstensywność metody sprzężonych klasterów.

Równania na amplitudy klasterowe otrzymuje się poprzez rzutowanie równania (48) na konfiguracje wzbudzone $\Phi_{ij\dots}^{ab\dots}$:

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | e^{-T} H_N e^T | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | \bar{H}_N | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (51)$$

Podsumowując wprowadzenie do metody sprzężonych klasterów należy wspomnieć o modelach pełnych i przybliżonych tej metody. Chcąc uwzględnić w obliczeniach wzbudzenia jednokrotne, dwukrotne i trzykrotne można wybrać pełny model CCSDT [58] czy też jego warianty przybliżone, np. CCSDT-n ($n=1, 2, 3$) [57, 59].

Ważnym parametrem charakteryzującym poszczególne aproksymacje metody CC jest tzw. rząd procedury obliczeniowej, co w języku angielskim określa się jako *n-scaling* czyli skalowanie się czasu (a więc tym samym kosztów) obliczeń z rozmiarem układu. Parametr ten, zapisywany jako n^k , informuje o tym, że, np. jeśli rozmiar układu (n) wzrośnie dwukrotnie, to czas obliczeń wzrasta $\frac{(2n)^k}{n^k} = 2^k$ razy. Ta relacja poprawnie opisuje sytuację przejścia np. od monomeru do dimeru (lub wyższych merów), gdzie dwukrotnie (lub więcej) wzrasta zarówno liczba orbitali zajętych jak i wirtualnych. Parametr k jest maksymalną liczbą indeksów jakie występują w poszczególnych składnikach w wyrażeniu na amplitudy klasterowe. W języku diagramatycznym rząd procedury obliczeniowej równy jest liczbie wszystkich linii w diagramie. Rząd ten można określić dla każdego z diagramów (wkładów) występujących w równaniach CC, a ten, któremu odpowiada najwyższa wartość k , staje się rzędem procedury całej metody. W praktyce okazuje się, że tak zdefiniowany rząd procedury obliczeniowej jest zbyt ogólny dla bardziej precyzyjnego oszacowania zależności czasu obliczeń np. od rozmiaru bazy funkcyjnej. Bardziej przydatne okazuje się uzależnienie czasu obliczeń od liczby orbitali zajętych (n_o) oraz liczby orbitali niezajętych czyli tzw. orbitali wirtualnych (n_v) (oczywiście $n_o + n_v = n$). W tym sformułowaniu skalowanie n^k będzie można zapisać jako $n^k = n_o^h n_v^p$ gdzie h oznacza w sumowaniu liczbę indeksów przebiegających po orbitalach zajętych, a p - liczbę indeksów przebiegających po poziomach wirtualnych w składniku determinującym rząd procedury obliczeniowej. W ujęciu diagramatycznym h oznacza liczbę linii dziurowych a p liczbę linii cząstkowych w diagramie ($k = h + p$).

Dla wariantu CCSD (uwzględniającego wzbudzenia jednokrotne i dwukrotne) [56] rząd procedury obliczeniowej wynosi $n^6(n_o^2 n_v^4)$, natomiast dla modelu CCSDT (uwzględniającego wzbudzenia jednokrotne, dwukrotne i trzykrotne) jest to już $n^8(n_o^3 n_v^5)$, wykorzystując tzw. kwazilinearizację równań CC [62]. Należy w tym momencie wyjaśnić, że składników, które skalują się np. jak n^6 jest w metodzie CCSD kilka ($n_o^4 n_v^2$, $n_o^3 n_v^3$, $n_o^2 n_v^4$) jednakże za wyraz, który determinuje rząd procedury obliczeniowej metody przyjmuje się ten zawierający największą liczbę orbitali wirtualnych. Zapis $n_o^h n_v^p$ pozwala przewidzieć jak zmieni się czas obliczeń, gdy np. dla tego samego układu (liczba or-

bitali zajętych n_o niezmienniona) zwiększymy dwukrotnie rozmiar bazy funkcyjnej. Można przyjąć w przybliżeniu, że zwiększa się wtedy dwukrotnie liczba orbitali wirtualnych. Powyższa analiza pozwala przykładowo określić, że przejście od monomeru do dimeru zwiększy dla metody CCSD koszt obliczeń $2^6 = 64$ razy, natomiast dwukrotne zwiększenie rozmiaru bazy funkcyjnej w przybliżeniu – $2^4 = 16$ razy.

Dla układów rozważanych w niniejszej pracy zachodzi potrzeba uwzględnienia wzbudzeń trzykrotnych, jednak koszt takich obliczeń jest dość wysoki. Dlatego stosuje się tzw. modele przybliżone, które pozwalają na uproszczenie pełnych modeli. Warianty przybliżone w metodzie CC można podzielić na dwie grupy: warianty iteracyjne i nieiteracyjne. W niniejszej pracy posłużono się modelem iteracyjnym CCSDT-3 [59] oraz nieiteracyjnym CCSD(T) [61]. Rząd procedury obliczeniowej dla modeli CCSDT-3 i CCSD(T) to $n^7(n_o^3n_v^4)$ (w przypadku CCSD(T) - pojedyncza iteracja po rozwiązaniu równań CCSD). Wspomniane warianty metody sprzężonych klasterów zostaną szczegółowo omówione w kolejnych podrozdziałach.

2.2.1 Model CCSD

Jednym z wariantów metody CC jest metoda CCSD [56] (CC Singles and Doubles), czyli CC dla wzbudzeń pojedynczych i podwójnych. Tutaj operator T definiowany jest jako suma wzbudzeń pojedynczych i podwójnych:

$$T = T_1 + T_2 \quad (52)$$

Operatory T_1 oraz T_2 zapisane poprzez operatory kreacji-anihilacji:

$$T_1 = \sum_{ia} t_i^a a^\dagger i \quad (53)$$

$$T_2 = \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} a^\dagger b^\dagger j i \quad (54)$$

Po rozwinięciu e^T w szereg Taylora otrzymuje się wyrażenie na amplitudy w metodzie CCSD:

$$\langle \Phi_i^a | (H_N(1 + T_1 + T_2 + T_1^2/2 + T_1 T_2 + T_1^3/6))_c | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (55)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | (H_N(1 + T_1 + T_2 + T_1^2/2 + T_1 T_2 + T_2^2/2 + T_1^3/6 + T_1^2 T_2/2 + T_1^4/24))_c | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (56)$$

2.2.2 Model CCSDT

Kolejnym wariantem metody CC jest metoda CCSDT [58] (CC Singles, Doubles and Triples), czyli CC dla wzbudzeń pojedynczych, podwójnych oraz potrójnych. Operator T jest definiowany jako suma wzbudzeń pojedynczych, podwójnych i potrójnych:

$$T = T_1 + T_2 + T_3 \quad (57)$$

a operator T_3 , zapisany poprzez operatory kreacji-anihilacji, przyjmuje postać:

$$T_3 = \frac{1}{36} \sum_{ijkabc} t_{ijk}^{abc} a^\dagger b^\dagger c^\dagger k j i \quad (58)$$

Po rozwinięciu e^T w szereg Taylora otrzymuje się wyrażenie na amplitudy w metodzie CCSDT:

$$\langle \Phi_i^a | (H_N(1 + T_1 + T_2 + T_3 + T_1^2/2 + T_1 T_2 + T_1^3/6))_c | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (59)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | (H_N(1 + T_1 + T_2 + T_3 + T_1^2/2 + T_1 T_2 + T_1 T_3 + T_2^2/2 + \quad (60)$$

$$T_1^3/6 + T_1^2 T_2/2 + T_1^4/24))_c | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (61)$$

$$\langle \Phi_{ijk}^{abc} | (H_N(T_2 + T_3 + T_1 T_2 + T_1 T_3 + T_2^2/2 + T_2 T_3 + T_1^2 T_2/2 + \quad (62)$$

$$T_1^2 T_3/2 + T_1 T_2^2/2) + T_1^3 T_2/6))_c | \Phi_0 \rangle = 0 \quad (63)$$

2.2.3 Wariant CCSD(T)

W modelu CCSD(T) [61] amplitudy operatora T_3 są wyznaczane tylko jeden raz, po rozwiązaniu równań CCSD. Schemat postępowania jest następujący: rozwiązując równania CCSD znajdowane są amplitudy T_1 i T_2 . Na ich podstawie konstruowany jest wkład do energii pochodzący od operatora T_3 .

W pierwszym kroku, wyznaczenie amplitudy t_{ijk}^{abc} :

$$D_{ijk}^{abc} t_{ijk}^{abc} = \langle \Phi_{ijk}^{abc} | (W_N T_2)_c | \Phi_0 \rangle \quad (64)$$

gdzie D_{ijk}^{abc} oznacza standardowy mianownik, wyrażony za pomocą różnicy energii orbitalnych:

$$D_{ijk}^{abc} = \epsilon_i + \epsilon_j + \epsilon_k - \epsilon_c - \epsilon_b - \epsilon_a \quad (65)$$

Następnie obliczany jest wkład do energii $E(T_3)$:

$$E(T_3) = \langle \Phi_0 | T_1^\dagger W_N T_3 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | T_2^\dagger W_N T_3 | \Phi_0 \rangle \quad (66)$$

W związku z tym wyrażenie na energię w metodzie CCSD(T) przedstawia się następująco:

$$E_{CCSD(T)} = E_{CCSD} + E(T_3) \quad (67)$$

2.2.4 Wariant CCSDT-3

Jednym z wariantów przybliżonych metody CCSDT jest CCSDT-3 [59]. Należy on do grupy metod iteracyjnych. Wariant ten uwzględnia wszystkie wyrazy niezawierające operatora T_3 w równaniu na T_3 , co można zapisać:

$$D_{ijk}^{abc} t_{ijk} = \langle \Phi_{ijk}^{abc} | (W_N e^{T_1 + T_2})_c | \Phi_0 \rangle \quad (68)$$

Równania na T_1 i T_2 są takie same jak w pełnym modelu CCSDT.

2.3 Metoda równań ruchu sprzężonych klasterów

Rozszerzeniem metody sprzężonych klasterów pozwalającym na opis stanów wzbudzonych jest metoda równań ruchu EOM-CC [69]. Pierwotne sformułowania metody EOM-CC były ukierunkowane na stany wzbudzone [70–74], lecz szybko zastosowano ten sam formalizm EOM do opisu układów zjonizowanych [75, 76]. Dlatego w poniższym opisie wstępne rozważania będą się odnosić do funkcji falowej oznaczonej jako $|\Psi_k^{XX}\rangle$ gdzie górny indeks XX będzie oznaczać: EE (excitation energy) – gdy funkcja falowa odnosi się do stanów wzbudzonych, EA (electron affinity) – gdy funkcja falowa odnosi się do stanów zjonizowanych ujemnie oraz IP (ionization potential) – gdy funkcja falowa odnosi się do stanów zjonizowanych dodatnio. Podobne zależności odnoszą się do symboli E^{XX} , R^{XX} , etc.

Równanie Schrödingera dla k -tego stanu wzbudzonego lub zjonizowanego ma następującą postać:

$$H_N |\Psi_k^{XX}\rangle = \Delta E_k^{XX} |\Psi_k^{XX}\rangle \quad (69)$$

gdzie $\Delta E_k^{XX} = E_k^{XX} - \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle$.

Funkcja falowa w metodzie EOM-CC [69–94] jest parametryzowana liniowo przez działanie operatora $R^{XX}(k)$ na funkcję stanu podstawowego $|\Psi_0\rangle$:

$$|\Psi_k^{XX}\rangle = R^{XX}(k) |\Psi_0\rangle \quad k = 1, 2, \dots \quad (70)$$

natomiast $R^{XX}(k)$ jest liniowym operatorem wzbudzeń i/lub jonizacji:

$$R^{XX}(k) = r_0^{XX}(k) + R_1^{XX}(k) + R_2^{XX}(k) + R_3^{XX}(k) + \dots \quad (71)$$

r_0^{XX} to stała, która w przypadku stanu wzbudzonego o symetrii innej niż symetria stanu podstawowego oraz w przypadku stanów zjonizowanych jest równa zero.

$R^{XX}(k)$ zapisany poprzez operatory kreacji-anihilacji przyjmuje postać:

$$R^{EE}(k) = r_0(k) + \sum_{ia} r_i^a(k) a^\dagger i + \frac{1}{4} \sum_{ijab} r_{ij}^{ab}(k) a^\dagger b^\dagger j i + \dots \quad (72)$$

$$R^{EA}(k) = \sum_a r^a(k) a^\dagger + \frac{1}{2} \sum_{iab} r_i^{ab}(k) a^\dagger b^\dagger i + \dots \quad (73)$$

$$R^{IP}(k) = \sum_i r_i(k) i + \frac{1}{2} \sum_{ija} r_{ij}^a(k) a^\dagger j i + \dots \quad (74)$$

Wstawiając równanie (70) do równania Schrödingera, równ. (69), otrzymujemy:

$$H_N R^{XX}(k) |\Psi_0\rangle = \Delta E_k^{XX} R^{XX}(k) |\Psi_0\rangle \quad (75)$$

Następnie działając operatorem $R^{XX}(k)$ lewostronnie na równanie Schrödingera dla stanu podstawowego ($H_N |\Psi_0\rangle = \Delta E_0 |\Psi_0\rangle$) i odejmując od równania (75) otrzymujemy:

$$(H_N R^{XX}(k) - R^{XX}(k) H_N) |\Psi_0\rangle = (\Delta E_k^{XX} - \Delta E_0) R^{XX}(k) |\Psi_0\rangle \quad (76)$$

Oznaczając wielkość $(\Delta E_k^{XX} - \Delta E_0)$ przez ω_k^{XX} i wykorzystując definicję komutatora otrzymuje się równanie ruchu:

$$[H_N, R^{XX}(k)] |\Psi_0\rangle = \omega_k^{XX} R^{XX}(k) |\Psi_0\rangle \quad (77)$$

gdzie ω_k^{XX} oznacza efekt energetyczny rozważanego procesu.

Po wprowadzeniu wykładniczego rozwinięcia funkcji falowej $|\Psi_0\rangle = e^T |\Phi_0\rangle$, innymi słowy, przechodząc do metody sprzężonych klasterów, otrzymujemy równanie postaci:

$$[H_N, R^{XX}(k)] e^T |\Phi_0\rangle = \omega_k^{XX} R^{XX}(k) e^T |\Phi_0\rangle \quad (78)$$

Po lewostronnym pomnożeniu przez e^{-T} oraz skorzystaniu z faktu, że operatory R i T komutują ze sobą oraz wiedząc, że $e^{-T} H_N e^T = (H_N e^T)_c = \bar{H}_N$, gdzie \bar{H}_N został już zdefiniowany jako Hamiltonian transformowany przez podobieństwo, którego n -ciałowe elementy często oznacza się

symbolem I_k^n (I od *Intermediate*), gdzie indeksy informują nas o tym, że jest to element n -ciałowy, posiadający k linii anihilacyjnych:

$$\bar{H}_N = I^0 + \sum_{k=0}^2 I_k^1 + \sum_{k=0}^4 I_k^2 + \sum_{k=0}^3 I_k^3 + \sum_{k=0}^3 I_k^4 + \dots$$

i w przypadku kiedy $k = 0$ otrzymujemy odpowiednie równania na amplitudy CC a $(\bar{H}_N)_{open} = \bar{H}_N - \Delta E_0$, więc finalnie równanie przybiera postać:

$$((\bar{H}_N)_{open} R^{XX}(k))_c |\Phi_0\rangle = \omega_k^{XX} R^{XX}(k) |\Phi_0\rangle \quad (79)$$

Powyższe równanie można zapisać w postaci macierzowej jako równanie własne macierzy $(\bar{\mathbf{H}}_N)_{open}$, które jest rozwiązywane dla każdej wartości energii wzbudzenia i/lub jonizacji:

$$(\bar{\mathbf{H}}_N)_{open} \mathbf{R}^{XX}(\mathbf{k}) = \omega_{\mathbf{k}}^{XX} \mathbf{R}^{XX}(\mathbf{k}) \quad (80)$$

$(\bar{\mathbf{H}}_N)_{open}$ jest macierzą operatora $(\bar{H}_N)_{open}$ w odpowiedniej podprzestrzeni konfiguracyjnej zależnie od rozważanego modelu, której diagonalizacja daje wartości własne $\omega_{\mathbf{k}}^{XX}$ oraz wektory własne $\mathbf{R}^{XX}(\mathbf{k})$. Diagonalizację wykonuje się korzystając z metody Davidsona [95], uogólnionej dla macierzy niesymetrycznych [96]. Najważniejszym etapem jest wyznaczenie komponentów tzw. wektora x ($= (\bar{H}R)_c$). Postaci równań zostaną szczegółowo przedstawione w rozdziałach o metodach EOM-CCSD i EOM-CCSDT.

2.3.1 Model EOM-CCSD

W metodach EA-EOM-CCSD [75] i IP-EOM-CCSD [76] liniowe operatory $R^{XX}(k)$ definiujemy kolejno:

$$R^{EA}(k) = R_1^{EA}(k) + R_2^{EA}(k) = \sum_a r^a(k) a^\dagger + \frac{1}{2} \sum_{iab} r_i^{ab}(k) a^\dagger b^\dagger i \quad (81)$$

$$R^{IP}(k) = R_1^{IP}(k) + R_2^{IP}(k) = \sum_i r_i(k) i + \frac{1}{2} \sum_{ija} r_{ij}^a(k) a^\dagger j i \quad (82)$$

Aby rozwiązać równania w metodzie EOM-CC należy dokonać diagonalizacji macierzy, która dla metod EA-EOM-CCSD oraz IP-EOM-CCSD prezentuje się następująco:

$$\bar{\mathbf{H}} = \begin{bmatrix} \langle S | \bar{H} | S \rangle & \langle S | \bar{H} | D \rangle \\ \langle D | \bar{H} | S \rangle & \langle D | \bar{H} | D \rangle \end{bmatrix} \quad (83)$$

Dla modelu EA-EOM-CCSD: $S = \phi^a$, $D = \phi_i^{ab}$

Dla modelu IP-EOM-CCSD: $S = \phi_i$, $D = \phi_{ij}^a$.

Równania konieczne do wyznaczenia komponentów wektora x zapisane odpowiednio dla metod EA-EOM-CCSD i IP-EOM-CCSD przedstawiają się następująco :

$$\begin{aligned} x^a(k) &= \langle \Phi^a | ((\bar{H}_N)_{open}(R_1^{EA}(k) + R_2^{EA}(k)))_c | \Phi_0 \rangle \\ x_i^{ab}(k) &= \langle \Phi_i^{ab} | ((\bar{H}_N)_{open}(R_1^{EA}(k) + R_2^{EA}(k)))_c | \Phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (84)$$

$$\begin{aligned} x_i(k) &= \langle \Phi_i | ((\bar{H}_N)_{open}(R_1^{IP}(k) + R_2^{IP}(k)))_c | \Phi_0 \rangle \\ x_{ij}^a(k) &= \langle \Phi_{ij}^a | ((\bar{H}_N)_{open}(R_1^{IP}(k) + R_2^{IP}(k)))_c | \Phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (85)$$

Na koniec rozdziału o wariacie EOM-CCSD zostanie poruszony temat redukcji kosztów obliczeń w tej metodzie. W metodzie EOM-CCSD dla IP i EA pojawiają się kosztowne elementy hamiltonianu transformowanego, mianowicie elementy trójciałowe. W standardowym wyprowadzaniu równań EOM-CC należałoby wykorzystać także te elementy. Naturalnie wiązałyby się to ze znacznym wzrostem rzędu procedury obliczeniowej. Celem zredukowania kosztów obliczeniowych stosuje się pewien zabieg polegający na zastąpieniu wkładów o wysokim rzędzie procedury obliczeniowej (przekraczającym rząd procedury obliczeniowej stanu podstawowego, tj. $n^6(n_o^2n_v^4)$) wyrażeniami pośrednimi o niższym skalowaniu bez utraty jakości uzyskiwanych wyników. Takie podejście nazywane jest faktoryzacją [85,86]. W równaniach na R_2 w metodach EA-EOM-CCSD i IP-EOM-CCSD pojawia się wkład angażujący element trójciałowy, po przeprowadzeniu faktoryzacji w obu metodach skalowanie wkładu angażującego elementy trójciałowe wynosi $n^4(n_o^2n_v^2)$ (natomiast rząd procedury obliczeniowej części EOM-CC w metodach EA i IP na poziomie CCSD wynosi $n^5(n_o^1n_v^4)$ oraz $n^5(n_o^3n_v^2)$, odpowiednio). W kolejnym rozdziale zostanie omówiona metoda EOM-CCSDT, która następczo nieco więcej trudności ze względu na pojawienie się w równaniach elementów czterociałowych i znaczący wzrost kosztów obliczeniowych.

2.3.2 Model EOM-CCSDT

W modelach EA-EOM-CCSDT [85,88,92] i IP-EOM-CCSDT [86,89,92] wyrażenia na $R^{XX}(k)$ są rozszerzone względem metod EOM-CCSD o operator $R_3^{XX}(k)$:

$$R_3^{EA}(k) = \frac{1}{12} \sum_{abcij} r_{ij}^{abc}(k) a^\dagger b^\dagger c^\dagger j i \quad (86)$$

$$R_3^{IP}(k) = \frac{1}{12} \sum_{abijl} r_{ijl}^{ab}(k) a^\dagger b^\dagger l j i \quad (87)$$

Macierz dla modelu CCSDT wygląda następująco:

$$\bar{\mathbf{H}} = \begin{bmatrix} \langle S|\bar{H}|S\rangle & \langle S|\bar{H}|D\rangle & \langle S|\bar{H}|T\rangle \\ \langle D|\bar{H}|S\rangle & \langle D|\bar{H}|D\rangle & \langle D|\bar{H}|T\rangle \\ \langle T|\bar{H}|S\rangle & \langle T|\bar{H}|D\rangle & \langle T|\bar{H}|T\rangle \end{bmatrix} \quad (88)$$

Dla modelu EA-EOM-CCSDT: $S = \phi^a$, $D = \phi_i^{ab}$, $T = \phi_{ij}^{abc}$

Dla modelu IP-EOM-CCSDT: $S = \phi_i$, $D = \phi_{ij}^a$, $T = \phi_{ijl}^{ab}$.

Analogicznie jak dla modelu EOM-CCSD, poniżej zdefiniowane są wektory odpowiednio dla modeli EA-EOM-CCSDT oraz IP-EOM-CCSDT

$$x^a(k) = \langle \Phi^a | ((\bar{H}_N)_{open}(R_1^{EA}(k) + R_2^{EA}(k) + R_3^{EA}(k)))_c | \Phi_0 \rangle \quad (89)$$

$$x_i^{ab}(k) = \langle \Phi_i^{ab} | ((\bar{H}_N)_{open}(R_1^{EA}(k) + R_2^{EA}(k) + R_3^{EA}(k)))_c | \Phi_0 \rangle \quad (90)$$

$$x_{ij}^{abc}(k) = \langle \Phi_{ij}^{abc} | ((\bar{H}_N)_{open}(R_1^{EA}(k) + R_2^{EA}(k) + R_3^{EA}(k)))_c | \Phi_0 \rangle \quad (91)$$

$$x_i(k) = \langle \Phi_i | ((\bar{H}_N)_{open}(R_1^{IP}(k) + R_2^{IP}(k) + R_3^{IP}(k)))_c | \Phi_0 \rangle \quad (92)$$

$$x_{ij}^a(k) = \langle \Phi_{ij}^a | ((\bar{H}_N)_{open}(R_1^{IP}(k) + R_2^{IP}(k) + R_3^{IP}(k)))_c | \Phi_0 \rangle \quad (93)$$

$$x_{ijl}^{ab}(k) = \langle \Phi_{ijl}^{ab} | ((\bar{H}_N)_{open}(R_1^{IP}(k) + R_2^{IP}(k) + R_3^{IP}(k)))_c | \Phi_0 \rangle \quad (94)$$

Podsumowując należy wspomnieć w jaki sposób można zmniejszyć koszty obliczeniowe w metodzie EOM-CCSDT dla przypadku EA i IP. Standardowy sposób wyprowadzania równań w metodzie EOM-CC zakłada, że w równaniach zostaną wykorzystane wszystkie niezbędne elementy hamiltonianu transformowanego niezależnie od złożoności rozważanego układu. Czyli należy użyć bardzo kosztownych elementów trójciałowych i czterociałowych. Takie sformułowanie jest bardzo naturalnym podejściem, ale wiąże się ze wzrostem kosztów obliczeniowych (przewyższającym skalowanie dla stanu podstawowego, czyli $n^8(n_o^3 n_v^5)$). Z pomocą przychodzi proces faktoryzacji, stosowany do

zapisu kwaziliniowej postaci równań stanu podstawowego w jej nowym ujęciu [85, 86]. W metodach EA-EOM-CCSDT i IP-EOM-CCSDT prócz faktoryzacji wkładów w równaniach na R_2 faktoryzuje się również wkłady z równań na R_3 . Koszt procedury obliczeniowej części EOM-CC w metodach EA-EOM-CCSDT i IP-EOM-CCSDT redukuje się z $n^9(n_o^4n_v^5)$, $n^9(n_o^5n_v^4)$ do $n^7(n_o^2n_v^5)$, $n^7(n_o^3n_v^4)$, odpowiednio. Krótko mówiąc, w ramach procedury faktoryzacyjnej wkłady o wysokim rzędzie procedury obliczeniowej zastępuje się wyrażeniami pośrednimi o niższym rzędzie procedury obliczeniowej, co przekłada się na skrócenie czasu obliczeń, zaznaczając, iż otrzymuje się dokładnie te same wyniki. Alternatywą dla pełnego modelu EOM-CCSDT są m.in. warianty hybrydowe, znane w literaturze jako EOM-CCSDT' [81] oraz EOM-CCSDt [92]. W wariacie hybrydowym dla stanu podstawowego używa się modelu CCSD (lub innego modelu, np. CCSDT-3) o niższym skalowaniu niż CCSDT. Przykładowo, w modelu EA-EOM-CCSDT', gdzie dla stanu podstawowego użyto metody CCSDT-3, skalującej się jak $n^7(n_o^3n_v^4)$, natomiast w części EOM pojawią się równania na R_1 , R_2 i R_3 jak w pełnym modelu, skalujące się również jak n^7 , a dokładniej dla EA-EOM-CCSDT: $n_o^2n_v^5$ a dla IP-EOM-CCSDT: $n_o^3n_v^4$. Taki zabieg pozwala zmniejszyć koszty obliczeniowe przy jednoczesnym uwzględnieniu wzbudzeń trzykrotnych. W niniejszej pracy zastosowano wariant hybrydowy IP-EOM-CCSDT' [81] (dla stanu podstawowego użyto modelu CCSDT-3). W wariacie EOM-CCSDt [92] wszystkie istotne wielociałowe elementy hamiltonianu transformowanego przez podobieństwo z pełnego modelu są uwzględnione. Chcąc by metoda była równoważna z pełnym modelem EOM-CCSDT należy uwzględnić pełną przestrzeń aktywną i wziąć dla stanu podstawowego wariant CCSDT.

2.4 Wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów w ujęciu przestrzeni Focka

2.4.1 Ujęcie wieloreferencyjne

W omawianych dotychczas metodach posthartree-fockowskich przyjęto milcząco założenie, że stan podstawowy, czy mówiąc bardziej ogólnie, stan referencyjny jest dobrze odseparowany od pozostałych stanów elektronowych. Ma to także znaczenie z punktu widzenia skuteczności metody, ponieważ w większości algorytmów rozwiązywania równania Schrödingera stosowana jest metoda iteracyjna, w której o zbieżności rozwiązań decyduje odstęp energetyczny między stanem podstawowym a stanami wzbudzonymi. W przypadku gdy kilka nisko leżących stanów posiada energie bliskie energii stanu podstawowego należy zastosować inne podejście, w którym wszystkie wspomniane stany będą traktowane jako stany referencyjne, stąd nazwa "metoda wieloreferencyjna" [29, 97–123].

Zatem punktem wyjścia przy opisie metod wieloreferencyjnych jest wskazanie grupy stanów o

bliskich energiach, tworzących m -wymiarową przestrzeń modelową \mathbb{M} , z operatorem rzutowym P zdefiniowanym jako:

$$P = \sum_{i=0}^{m-1} |\Phi_i\rangle\langle\Phi_i| \quad (95)$$

Jej dopełnienie do pełnej przestrzeni nosi nazwę przestrzeni ortogonalnej \mathbb{M}^\perp z operatorem rzutowym Q zdefiniowanym jako $Q = 1 - P$. W ujęciu wieloreferencyjnym odpowiednikiem operatora Hamiltona jest tzw. hamiltonian efektywny, H_{eff} , zdefiniowany w przestrzeni modelowej, z równaniem własnym, zapisanym jako:

$$H_{eff}|\Psi_k^0\rangle = E_k|\Psi_k^0\rangle \quad (96)$$

gdzie E_k jest dokładną energią, natomiast $|\Psi_k^0\rangle$ funkcją modelową, która jest równocześnie funkcją własną operatora H_{eff} zdefiniowaną w przestrzeni modelowej.

Na pierwszy rzut oka zastąpienie równania Schrödingera równaniem (96) przynosi spektakularne korzyści, gdyż uzyskujemy tę samą wartość energii diagonalizując operator H_{eff} w niewielkiej przestrzeni modelowej, w miejsce diagonalizacji standardowego hamiltonianu w pełnej przestrzeni o wymiarach sięgających milionów czy nawet miliardów. Jednakże haczyk tkwi w definicji operatora H_{eff} , która przedstawia się następująco:

$$H_{eff} = PH\Omega P \quad (97)$$

a problem wynika z operatora Ω , zwanego operatorem falowym, którego konstrukcja nie jest trywialna. Jest on odpowiedzialny za przejście od funkcji modelowej $|\Psi_k^0\rangle$ do dokładnej funkcji falowej $|\Psi_k\rangle$:

$$|\Psi_k\rangle = \Omega|\Psi_k^0\rangle \quad (98)$$

natomiast przejście odwrotne ma miejsce z wykorzystaniem operatora rzutowego P :

$$|\Psi_k^0\rangle = P|\Psi_k\rangle \quad (99)$$

Krytycznym etapem w stosowaniu metody wieloreferencyjnej jest wyznaczenie operatora falowego Ω . W tym celu należy rozwiązać podstawowe równanie metody wieloreferencyjnej, tzw. równanie Blocha:

$$H\Omega P = \Omega H_{eff} P \quad (100)$$

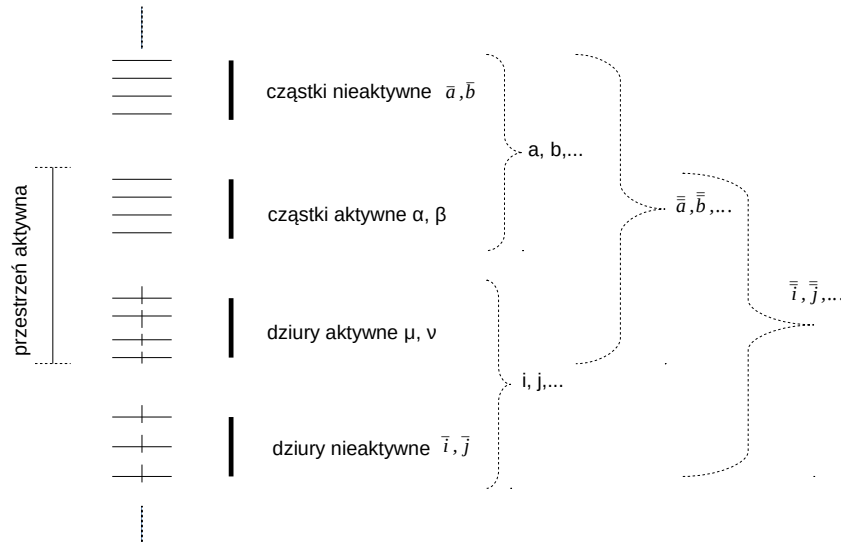
Zatem w ogólnym zarysie stosowanie metody wieloreferencyjnej sprowadza się do kilku kroków: i) wybór przestrzeni modelowej, ii) konstrukcja operatora falowego i rozwiązanie równania Blocha

iii) konstrukcja hamiltonianu efektywnego iv) diagonalizacja hamiltonianu efektywnego w przestrzeni modelowej. Ten ostatni krok daje poszukiwane wartości energii układu.

Wprowadzenie wielowyznacznikowej przestrzeni referencyjnej powoduje pewną komplikację w definicji operatora wzbudzeń elektronowych. O ile w sytuacji jednoreferencyjnej operator T był odpowiedzialny za przeniesienie jednego lub więcej elektronów z poziomów zajętych w wyznaczniku referencyjnym Φ_0 na poziomy wirtualne, to, w niniejszym przypadku, operator wzbudzeń, oznaczany zwykle jako S , będzie odpowiedzialny za przeniesienie elektronu (elektronów) z poziomów zajętych w jednym z wyznaczników definiujących przestrzeń modelową na poziomy wirtualne, generując w ten sposób funkcję należącą do przestrzeni ortogonalnej. Natomiast wspólnym elementem jedno- i wieloreferencyjnego ujęcia metody sprzężonych klasterów będzie wykładnicza postać operatora falowego. Gdyby potraktować przypadek jednoreferencyjny jako szczególne jednowymiarowe sformułowanie metody wieloreferencyjnej to operator falowy miałby postać $\Omega = e^T$. W modelu wieloreferencyjnym możemy to zapisać na razie w sposób schematyczny jako $\Omega \sim e^S$, natomiast szczegółowa postać operatora falowego może być wprowadzona dopiero po wyborze konkretnego wariantu metody MRCC.

2.4.2 Sformułowanie w przestrzeni Focka

Pojęcie przestrzeni Focka, znane w mechanice kwantowej jako przestrzeń stanów elektronowych o zmiennej liczbie elektronów, w ujęciu MRCC sprowadza się do walencyjnej przestrzeni Focka, w której, po określeniu jednoelektronowej przestrzeni aktywnej, Rys. 1, o wymiarze n_a możemy konstruować wyznaczniki Slatera, zawierające 0, 1, 2 ... elektrony na poziomach aktywnych. Zwykle wyznaczniki te tworzymy wychodząc od pewnego wyznacznika odniesienia, najczęściej jest to funkcja Φ_0 , wyznaczona na poziomie metody Hartree-Focka, zwana w formalizmie drugiej kwantyzacji próżnią Fermiego. W takim ujęciu przestrzeń aktywna składa się z n_{ah} aktywnych poziomów zajętych i z n_{ap} poziomów wirtualnych (niezajętych w Φ_0), przy czym $n_a = n_{ah} + n_{ap}$.



Rysunek 1: Klasyfikacja poziomów jednoelektronowych

Wyznaczniki rozpinające walencyjną przestrzeń Focka tworzymy usuwając lub dodając elektrony do funkcji Φ_0 , otrzymując w ten sposób podzbiory konfiguracji:

- Φ^α – w których dodatkowy elektron został umieszczony na poziomie α , jednym z aktywnych poziomów cząstkowych (niezajętych w Φ_0), co jest jednoznaczne z jonizacją ujemną układu
- Φ_μ – w których usunięto jeden elektron z poziomu μ , jednego z poziomów dziurowych, zajętych w Φ_0 (jednoelektronowa jonizacja dodatnia)
- Φ_μ^α – w których nastąpiło przeniesienie elektronu z walencyjnego poziomu μ na walencyjny poziom α (jednoelektronowe wzbudzenie w obrębie przestrzeni aktywnej)
- i podobnie zdefiniowane stany $\Phi^{\alpha\beta}$, $\Phi_{\mu\nu}$, etc.

Powyższa definicja jest podstawą wprowadzenia w przestrzeni Focka struktury sektorowej, a odpowiednie operatory rzutowe, definiujące poszczególne sektory mają postać:

$$P^{(0,0)} = |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0| \quad (101)$$

$$P^{(0,1)} = \sum_{\mu} |\Phi_{\mu}\rangle\langle\Phi_{\mu}| \quad (102)$$

$$P^{(1,0)} = \sum_{\alpha} |\Phi^{\alpha}\rangle\langle\Phi^{\alpha}| \quad (103)$$

$$P^{(2,0)} = \sum_{\alpha\beta} |\Phi^{\alpha\beta}\rangle\langle\Phi^{\alpha\beta}| \quad (104)$$

etc.

Operator rzutowy definiujący pełną przestrzeń modelową możemy więc zapisać jako:

$$P = P^{(0,0)} + P^{(0,1)} + P^{(1,0)} + P^{(1,1)} + P^{(2,0)} + P^{(0,2)} + \dots \quad (105)$$

Podobnie sektorową strukturę można wyróżnić w pełnej przestrzeni Focka

$$\hat{1} = \bar{Q}^{(0,0)} + \bar{Q}^{(0,1)} + \bar{Q}^{(1,1)} + \bar{Q}^{(0,2)} + \bar{Q}^{(2,0)} + \bar{Q}^{(0,2)} + \dots \quad (106)$$

gdzie operatory rzutowe $\bar{Q}^{(i,j)}$ odnoszą się do zbioru wszystkich konfiguracji odpowiadających sektorowi (i, j) , natomiast podzbiór przestrzeni ortogonalnej odnoszącej się do danego sektora oznaczymy jako $Q^{(i,j)}$:

$$Q^{(i,j)} = \bar{Q}^{(i,j)} - P^{(i,j)} \quad (107)$$

W formalizmie przestrzeni Focka operator falowy Ω zdefiniowany jest w sposób uniwersalny, jego definicja obejmuje wszystkie sektory przestrzeni walencyjnej innymi słowy, jest identyczny dla wszystkich wyznaczników:

$$\Omega P = \left\{ e^{\tilde{S}} \right\} P \quad (108)$$

gdzie w powyższym wyrażeniu nawias klamrowy oznacza porządek normalny względem próżni Fermiego. Przy tej definicji operatora Ω równanie Blocha, (100) przyjmuje formę:

$$H \left\{ e^{\tilde{S}} \right\} P = \left\{ e^{\tilde{S}} \right\} P H_{eff} P \quad (109)$$

Operator \tilde{S} jest zdefiniowany jako suma operatorów angażujących 1, 2, 3, etc. elektrony:

$$\tilde{S} = \tilde{S}_1 + \tilde{S}_2 + \dots \quad (110)$$

Meritum metody wieloreferencyjnej, sformułowanej w przestrzeni Focka, zawiera się w definicji operatora \tilde{S}_n (patrz. Rys. 1):

$$\tilde{S}_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{\bar{i}\bar{j}\dots\bar{a}\bar{b}\dots} ' S_{\bar{i}\bar{j}\dots}^{\bar{a}\bar{b}\dots} \{ \bar{a}^\dagger \bar{b}^\dagger \dots \bar{j} \bar{i} \} \quad (111)$$

gdzie n określa liczbę operatorów kreacji (lub równą im liczbę operatorów anihilacji), a $'$ oznacza, że wzbudzenia w obrębie przestrzeni modelowej nie są brane pod uwagę.

Z oznaczeń przedstawionych na Rys. 1 wynikają następujące relacje między zbiorami indeksów:

$$\{ \bar{a} \} = \{ a \} + \{ \mu \} = \{ \bar{a} \} + \{ \alpha \} + \{ \mu \} \quad (112)$$

$$\{ \bar{i} \} = \{ i \} + \{ \alpha \} = \{ \bar{i} \} + \{ \mu \} + \{ \alpha \} \quad (113)$$

Wykorzystując powyższe relacje (odpowiednio zastępując indeksy \bar{a} i \bar{i}) możemy rozpisać, np. operator \tilde{S}_1 , na następujące składniki demonstrując jego sektorową strukturę:

$$\tilde{S}_1 = \sum'_{\bar{i}\bar{a}} s_{\bar{i}}^{\bar{a}} \{\bar{a}^\dagger \bar{i}\} = \sum_{ia} s_i^a \{a^\dagger i\} + \sum_{\alpha a} s_\alpha^{\bar{a}} \{\bar{a}^\dagger \alpha\} + \sum_{i\mu} s_i^\mu \{\mu^\dagger i\} \quad (114)$$

Pozostałe składniki operatora \tilde{S}_1 znikają ze względu na niedopuszczalność wzbudzeń w obrębie przestrzeni modelowej. Jak widać, każdy ze składników powyższego równania operuje w innym sektorze. Mianowicie, pierwszy składnik prawej strony anihiluje elektrony na poziomach zajętych w $|\Phi_0\rangle$ i kreuje na poziomach niezajętych w $|\Phi_0\rangle$, można więc go przypisać do sektora (0,0). Drugi składnik anihiluje elektrony na aktywnych poziomach wirtualnych, więc niezerowy rezultat otrzymamy działając tym operatorem na stany $|\Phi^\alpha\rangle$, a więc w sektorze (1,0). Analogiczna analiza wskazuje, że ostatni składnik odnosi się do sektora (0,1). Możemy więc podsumować:

$$\tilde{S}_1 = S_1^{(0,0)} + S_1^{(1,0)} + S_1^{(0,1)} \quad (115)$$

Podobne rozważania można przeprowadzić dla operatorów wyższych wzbudzeń. Ograniczając się do operatora \tilde{S}_2 i co najwyżej sektora dwuwalencyjnego, otrzymamy:

$$\tilde{S}_2 = \frac{1}{(2!)^2} \sum'_{\bar{i}\bar{j}\bar{a}\bar{b}} s_{\bar{i}\bar{j}}^{\bar{a}\bar{b}} \{\bar{a}^\dagger \bar{b}^\dagger \bar{j} \bar{i}\} = \frac{1}{4} \sum_{ijab} s_{ij}^{ab} \{a^\dagger b^\dagger ji\} \quad (0,0) \quad (116)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{j\alpha ab} s_{\alpha j}^{ab} \{a^\dagger b^\dagger j\alpha\} \quad (1,0) \quad (117)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i\mu j b} s_{ij}^{\mu b} \{\mu^\dagger b^\dagger ji\} \quad (0,1) \quad (118)$$

$$+ \frac{1}{4} \sum'_{\alpha\beta ab} s_{\alpha\beta}^{ab} \{a^\dagger b^\dagger \beta\alpha\} \quad (2,0) \quad (119)$$

$$+ \frac{1}{4} \sum'_{\mu\nu ij} s_{ij}^{\mu\nu} \{\mu^\dagger \nu^\dagger ji\} \quad (0,2) \quad (120)$$

$$+ \sum'_{i\mu\alpha a} s_{\alpha i}^{a\mu} \{a^\dagger \mu^\dagger i\alpha\} \quad (1,1) \quad (121)$$

gdzie z prawej strony operatora wskazano odpowiadający mu sektor. Możemy więc wprowadzić zapis analogiczny jak w przypadku sektora jednowalencyjnego:

$$\tilde{S}_2 = S_2^{(0,0)} + S_2^{(1,0)} + S_2^{(0,1)} + S_2^{(2,0)} + S_2^{(0,2)} + S_2^{(1,1)} + \dots \quad (122)$$

Z definicji operatora \tilde{S} , równanie (111), wynika sektorowa struktura omawianej metody wieloreferencyjnej. Struktura ta pojawia się zarówno na poziomie definicji przestrzeni modelowej; możemy

w niej wyodrębnić poszczególne sektory walencyjnej przestrzeni Focka: (0,0) (wyznacznik $|\Phi_0\rangle$), (1,0) (wyznaczniki $|\Phi^\alpha\rangle$), (0,1) (wyznaczniki $|\Phi_\mu\rangle$), (2,0) (wyznaczniki $|\Phi^{\alpha\beta}\rangle$), etc., jak i odpowiadające tym sektorom składniki operatora \tilde{S} . Jak widać, operator odnoszący się do sektora (0,0), $S^{(0,0)}$, występuje we wszystkich operatorach klasterowych \tilde{S}_n , niezależnie od poziomu wzbudzenia, możemy więc wprowadzić operator \tilde{S} nie zawierający operatora z sektora (0,0):

$$\tilde{S}^{(i,j)} = S^{(0,0)} + \tilde{S}^{(i,j)} = T + \tilde{S}^{(i,j)} \quad (123)$$

Wprowadzenie operatora T w miejsce $S^{(0,0)}$ wskazuje, że jest to ten sam operator jaki występuje w jednoreferencyjnym sformułowaniu metody CC. Wydzielenie operatora T pozwala zapisać operator falowy jako:

$$\Omega P = \{e^{(T+\tilde{S})}\}P = e^T \{e^{\tilde{S}}\}P \quad (124)$$

Wprowadzając powyższą relację do równania Blocha (109) otrzymamy:

$$He^T \{e^{\tilde{S}}\}P = e^T \{e^{\tilde{S}}\}PH_{eff}P \quad (125)$$

a mnożąc z lewej strony przez e^{-T} :

$$\bar{H} \{e^{\tilde{S}}\}P = \{e^{\tilde{S}}\}PH_{eff}P \quad (126)$$

uzyskujemy równanie angażujące hamiltonian transformowany \bar{H} oraz operator \tilde{S} . W omawianej tutaj wieloreferencyjnej metodzie sformułowanej w przestrzeni Focka wprowadziliśmy trzy formy operatora klasterowego: $\tilde{S}^{(k,l)}$ (z dwiema tyldami) odpowiedzialną za wzbudzenia w sektorze (k,l) i we wszystkich niższych sektorach; $\tilde{S}^{(k,l)}$ (z jedną tyldą) – odpowiedzialną za wzbudzenia w sektorze (k,l) i w sektorach niższych z wyłączeniem sektora (0,0), oraz operator $S^{(i,j)}$ (bez tyldy) – odpowiedzialny za wzbudzenia tylko w sektorze (i,j) .

Zauważmy przy tym następującą prawidłowość: rezultat działania operatora S na funkcje należące do sektora niższego jest zawsze zerowy.

$$S^{(k,l)}P^{(i,j)} = 0 \quad (127)$$

jeżeli $i < k$ lub $j < l$. Natomiast w pełni uprawniona jest sytuacja odwrotna: jeżeli $i \leq k$ i $j \leq l$ to działanie operatora $S^{(i,j)}$ na sektory $P^{(k,l)}$ winno być uwzględnione przy generowaniu równań. Najprostszą ilustracją może być rozważenie sektorów (0,0) i (1,0). Operator $S^{(1,0)}$, zawierający w swojej definicji anihilator elektronu na poziomie walencyjnym α , działając na sektor (0,0) (próżnia Fermiego) daje wynik zerowy (w sektorze (0,0) nie ma elektronów na wirtualnych poziomach walencyjnych). Natomiast operator $S^{(0,0)}$ działając na funkcje z sektora (1,0) może wygenerować wynik niezerowy (np. wzbudzenia z poziomu \bar{i} na poziom \bar{a}).

Równania, z których w wieloreferencyjnej metodzie sprzężonych klasterów wyznacza się amplitudy klasterowe, otrzymuje się podobnie jak w metodzie jednoreferencyjnej: rzutując równanie Blocha, równanie (126), (w metodzie SR było to równanie Schrödingera) na konfiguracje wzbudzone:

$$Q^{(i,j)} \bar{H} \{e^{\tilde{S}}\} P^{(i,j)} = Q^{(i,j)} \{e^{\tilde{S}}\} P H_{eff} P^{(i,j)} \quad (128)$$

Zatem rozważając efekt działania operatora $\tilde{S}^{(k,l)}$ na funkcje z przestrzeni modelowej oraz biorąc pod uwagę konieczność wyznaczania elementów macierzowych widzimy, że równocześnie pojawiają nam się amplitudy należące do różnych sektorów walencyjnych, co niezwykle komplikuje rozwiązywanie równań. Jednakże, niezależnie od definicji operatora \tilde{S} , w równaniu (128) nie pojawią się amplitudy odpowiadające sektorom wyższym niż sektor (i, j) , określony przez operator rzutowy P , stojący po prawej stronie wyrażenia w tym równaniu. Natomiast pojawią się w powyższym równaniu amplitudy z sektorów niższych niż (i, j) . W związku z tym przyjmuje się hierarchiczny sposób rozwiązywania równań w metodzie FS-MRCC. Mianowicie, rozwiązanie odpowiednich równań rozpoczniemy od sektora $(0,0)$. W równaniach angażujących ten sektor nie występują żadne wielkości dotyczące wyższych sektorów i rozwiązania, jak już wspomniano, mają identyczną postać jak w sformułowaniu jednoreferencyjnym. W sektorze $(1,0)$ wystąpią amplitudy z sektora $(0,0)$ (już znane) oraz pojawi się równanie pozwalające na wyznaczenie amplitud z bieżącego sektora $(1,0)$.

Uogólniając tę obserwację na dowolny sektor możemy wskazać ogólną zasadę rozwiązywania równań w metodzie wieloreferencyjnej w przestrzeni Focka, określaną skrótem SEC (z ang. Subsystem Embedding Conditions) [109]. Aby wyznaczyć amplitudy klasterowe w sektorze (k,l) należy znać rozwiązania we wszystkich niższych sektorach. Jak już wspomniano, przy wyznaczaniu krzywych energii potencjalnej dla układów badanych w niniejszej pracy szczególnie przydatna jest wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów zrealizowana w sektorze $(2,0)$. Jej też głównie będzie poświęcona dalsza część rozważań niniejszego rozdziału. Jednakże zgodnie z uwagami poczynionymi powyżej obliczenia w sektorze $(2,0)$ wymagają znajomości rozwiązań w sektorach niższych, w tym przypadku sektora $(1,0)$. Pomijamy w dalszej analizie sektor $(0,0)$, którego rozwiązania są, oczywiście, konieczne przy realizacji dowolnego sektora niezerowalencyjnego, ale sprowadzają się one do rozwiązań metody CCSD w ujęciu jednoreferencyjnym. Zgodnie z powyższą analizą amplitudy z sektora $(0,0)$ (inaczej amplitudy T) są wykorzystane do wyznaczenia elementów hamiltonianu transformowanego przez podobieństwo i stosowanie w dalszych równaniach operatora \bar{H} jednoznacznie wskazuje, że rozwiązania dla sektora $(0,0)$ są znane. W następnych częściach rozdziału omówione zostaną kolejno sektor jednowalencyjny $(1,0)$, jednowalencyjny $(0,1)$ oraz dwuwalencyjny $(2,0)$ [29].

2.4.3 Sektor (1,0)

W ramach modelu CCSD operatory wzbudzeń dla sektora (1,0) zapiszemy jako:

$$\tilde{S}_{CCSD}^{(1,0)} = S_{CCSD}^{(1,0)} = S_1^{(1,0)} + S_2^{(1,0)} \quad (129)$$

Pierwsza równość wynika z faktu, że w sektorze (1,0) nie ma niższych sektorów (poza (0,0)) niż sektor (1,0), więc $\tilde{S} = S$. Obydwa składniki obecne na prawej stronie powyższego równania zostały już zdefiniowane, równania (114) i (117), jednakże dla kompletności wyrażen zbierzemy je w jednym miejscu:

$$S_{CCSD}^{(1,0)} = \sum_{\alpha\bar{a}} s_{\alpha}^{\bar{a}} \{ \bar{a}^{\dagger} \alpha \} + \frac{1}{2} \sum_{j\alpha ab} s_{\alpha j}^{ab} \{ a^{\dagger} b^{\dagger} j \alpha \} \quad (130)$$

Wstawiając wyrażenie na $S^{(1,0)}$ do równania Blocha, równanie (128), i rzutując na wyznaczniki z przestrzeni ortogonalnej $|\Phi_{\alpha}^{\bar{a}}\rangle$ oraz $|\Phi_{\alpha j}^{ab}\rangle$ (innymi słowy biorąc elementy macierzowe dla konfiguracji $\langle \Phi_{\alpha}^{\bar{a}} |$ i $|\Phi^{\alpha}\rangle$ oraz $\langle \Phi_{\alpha j}^{ab} |$ i $|\Phi^{\alpha}\rangle$) otrzymamy poszukiwane równanie na amplitudy klasterowe dla sektora (1,0):

$$\langle \Phi_{\alpha}^{\bar{a}} | \bar{H} \left\{ e^{S_1^{(1,0)} + S_2^{(1,0)}} \right\} | \Phi^{\alpha} \rangle_c = \langle \Phi_{\alpha}^{\bar{a}} | \left\{ e^{S_1^{(1,0)} + S_2^{(1,0)}} \right\} P^{(1,0)} H_{eff}^{(1,0)} | \Phi^{\alpha} \rangle_c \quad (131)$$

$$\langle \Phi_{\alpha j}^{ab} | \bar{H} \left\{ e^{S_1^{(1,0)} + S_2^{(1,0)}} \right\} | \Phi^{\alpha} \rangle_c = \langle \Phi_{\alpha j}^{ab} | \left\{ e^{S_1^{(1,0)} + S_2^{(1,0)}} \right\} P^{(1,0)} H_{eff}^{(1,0)} | \Phi^{\alpha} \rangle_c \quad (132)$$

gdzie indeks dolny c oznacza eliminację wyrazów niespójnych, natomiast operator $H_{eff}^{(1,0)}$ ma postać:

$$H_{eff}^{(1,0)} = P^{(1,0)} \left[\bar{H} \left\{ e^{S_1^{(1,0)} + S_2^{(1,0)}} \right\} \right]_c P^{(1,0)} \quad (133)$$

$$(134)$$

Ostatnie wyrażenie można również zapisać jako element macierzowy hamiltonianu efektywnego dla konfiguracji z przestrzeni modelowej $\langle \Phi^{\alpha} |$ i $|\Phi^{\beta}\rangle$:

$$H_{eff}^{\alpha\beta} = \langle \Phi^{\alpha} | \bar{H} e^{S_1^{(1,0)} + S_2^{(1,0)}} | \Phi^{\beta} \rangle_c \quad (135)$$

Zauważmy także, że z natury sektora jednowalencyjnego wynika, że w równaniach Blocha, równ. (131 i 132) w rozwinięciu czynnika eksponencjalnego $e^{S_1^{(1,0)} + S_2^{(1,0)}}$ niezerowe wkłady pochodzą wyłącznie od członów liniowych (w części renormalizacyjnej znika także, z oczywistych względów, jedynka). Zatem równania te mogą być również zapisane jako:

$$\langle \Phi_{\alpha}^{\bar{a}} | \bar{H} \{ 1 + S_1^{(1,0)} + S_2^{(1,0)} \} | \Phi^{\alpha} \rangle_c = \langle \Phi_{\alpha}^{\bar{a}} | \{ S_1^{(1,0)} \} P^{(1,0)} H_{eff}^{(1,0)} | \Phi^{\alpha} \rangle_c \quad (136)$$

$$\langle \Phi_{\alpha j}^{ab} | \bar{H} \{ 1 + S_1^{(1,0)} + S_2^{(1,0)} \} | \Phi^{\alpha} \rangle_c = \langle \Phi_{\alpha j}^{ab} | \{ S_2^{(1,0)} \} P^{(1,0)} H_{eff}^{(1,0)} | \Phi^{\alpha} \rangle_c \quad (137)$$

Powyższe równania możemy przedstawić w bardziej zwartej formie zapisując konfiguracje $|\Phi_{\alpha}^{\bar{a}}\rangle$ i $|\Phi_{\alpha j}^{ab}\rangle$ w postaci jednego zbioru:

$$\{|\Phi_{\alpha(j)}^{a(b)}\rangle\} = \{|\Phi_{\alpha}^a\rangle\} \cup \{|\Phi_{\alpha j}^{ab}\rangle\} \quad (138)$$

co umożliwi zapisanie równań (136) i (137) jako jedno równanie:

$$\langle\Phi_{\alpha(j)}^{a(b)}|\bar{H}(1+S^{(1,0)})|\Phi^{\alpha}\rangle_c = \langle\Phi_{\alpha(j)}^{a(b)}|S^{(1,0)}P^{(1,0)}H_{eff}^{(1,0)}|\Phi^{\alpha}\rangle_c \quad (139)$$

Model FS-CCSDT (1,0)

W modelu tym operator wzbudzeń $S^{(1,0)}$ zapiszemy jako:

$$S_{CCSDT}^{(1,0)} = S_1^{(1,0)} + S_2^{(1,0)} + S_3^{(1,0)} \quad (140)$$

$$= \sum_{\alpha\bar{a}} s_{\alpha}^{\bar{a}} \{a^{\dagger}\alpha\} + \frac{1}{2} \sum_{j\alpha ab} s_{\alpha j}^{ab} \{a^{\dagger}b^{\dagger}j\alpha\} + \frac{1}{12} \sum_{jk\alpha abc} s_{\alpha jk}^{abc} \{a^{\dagger}b^{\dagger}c^{\dagger}jk\alpha\} \quad (141)$$

W równaniach amplitudowych pojawi się dodatkowy składnik, $S_3^{(1,0)}$, dla amplitud operatorów $S_1^{(1,0)}$ i $S_2^{(1,0)}$:

$$\langle\Phi_{\alpha}^{\bar{a}}|\bar{H}\{1+S_1^{(1,0)}+S_2^{(1,0)}+S_3^{(1,0)}\}|\Phi^{\alpha}\rangle_c = \langle\Phi_{\alpha}^{\bar{a}}|\{S_1^{(1,0)}\}P^{(1,0)}H_{eff}^{(1,0)}|\Phi^{\alpha}\rangle_c \quad (142)$$

$$\langle\Phi_{\alpha j}^{ab}|\bar{H}\{1+S_1^{(1,0)}+S_2^{(1,0)}+S_3^{(1,0)}\}|\Phi^{\alpha}\rangle_c = \langle\Phi_{\alpha j}^{ab}|\{S_2^{(1,0)}\}P^{(1,0)}H_{eff}^{(1,0)}|\Phi^{\alpha}\rangle_c \quad (143)$$

oraz dodatkowe równanie na amplitudy operatora $S_3^{(1,0)}$:

$$\langle\Phi_{\alpha jk}^{abc}|\bar{H}\{1+S_1^{(1,0)}+S_2^{(1,0)}+S_3^{(1,0)}\}|\Phi^{\alpha}\rangle_c = \langle\Phi_{\alpha jk}^{abc}|\{S_3^{(1,0)}\}P^{(1,0)}H_{eff}^{(1,0)}|\Phi^{\alpha}\rangle_c \quad (144)$$

Pełny model FS-CCSDT (1,0) zakłada uwzględnienie wzbudzeń potrójnych (T_3) w definicji operatora T dla stanu podstawowego, co jednakże istotnie zwiększyłoby koszt obliczeń. Dlatego w większości zastosowań posłużono się wariantem FS-CCSDT' (1,0), w którym funkcja falowa dla stanu podstawowego zdefiniowana jest poprzez model CCSDT-3. W realnych obliczeniach stosowano odpowiednik powyższego schematu sformułowany w ramach metody EOM, tzn. EA-EOM-CCSDT' uzupełniony przez stosowną transformację amplitud.

2.4.4 Sektor (0,1)

Dla sektora (0,1) możemy przeprowadzić podobne rozumowanie jak przypadku sektora (1,0) przy założeniu, że operator $\tilde{S}_{CCSD}^{(0,1)}$ jest zdefiniowany jako:

$$\tilde{S}_{CCSD}^{(0,1)} = S^{(0,1)} = S_1^{(0,1)} + S_2^{(0,1)} \quad (145)$$

Zapis operatora $\tilde{S}^{(0,1)}$ poprzez amplitudy jest analogiczny jak w równaniu (130) z oczywistą modyfikacją, że operatory kreacji-anihilacji opisują anihilację dziury walencyjnej z ewentualnym wzbudzeniem elektronowym:

$$S_{CCSD}^{(0,1)} = \sum_{\bar{\mu}\bar{i}} s_{\bar{i}}^{\mu} \{\mu^{\dagger}\bar{i}\} + \frac{1}{2} \sum_{\mu ij b} s_{ij}^{\mu b} \{\mu^{\dagger}b^{\dagger}ji\} \quad (146)$$

Końcowe równania na amplitudy mają podobną strukturę jak w przypadku sektora (1,0), por. równanie (139):

$$\langle \Phi_{i(j)}^{\mu(b)} | \bar{H}(1 + S^{(0,1)}) | \Phi_{\mu} \rangle_c = \langle \Phi_{i(j)}^{\mu(b)} | S^{(0,1)} P^{(0,1)} H_{eff}^{(0,1)} | \Phi_{\mu} \rangle_c \quad (147)$$

.

Model FS-CCSDT (0,1)

Podobnie jak w przypadku sektora (1,0) można sektor (0,1) poszerzyć o wzbudzenie trzykrotne, co sprowadza się do uwzględnienia w operatorze $S^{(0,1)}$ także składnika $S_3^{(0,1)}$. Analogicznie do sektora (1,0) wariant przybliżony, FS-CCSDT' (0,1), oznaczony primem, uzyskamy stosując funkcję falową dla stanu podstawowego zdefiniowaną poprzez model CCSDT-3.

2.4.5 Sektor (2,0)

Operator wzbudzeń w sektorze (2,0) zawiera składnik dwuwalencyjny $S^{(2,0)}$, zdefiniowany poprzez poszukiwane amplitudy $s_{\alpha\beta}^{ab}$ oraz składnik jednowalencyjny $S^{(1,0)}$ z amplitudami obliczonymi w równaniach omówionych powyżej:

$$\tilde{S}_{CCSD}^{(2,0)} = S^{(1,0)} + S^{(2,0)} = S_1^{(1,0)} + S_2^{(1,0)} + S_2^{(2,0)} \quad (148)$$

Pełny operator $\tilde{S}^{(2,0)}$ zapiszemy jako (pomijamy jak poprzednio oznaczenie CCSD):

$$\tilde{S}^{(2,0)} = \sum_{\alpha\bar{a}} s_{\alpha}^{\bar{a}} \{\bar{a}^{\dagger}\alpha\} + \frac{1}{2} \sum_{j\alpha ab} s_{\alpha j}^{ab} \{a^{\dagger}b^{\dagger}j\alpha\} + \frac{1}{4} \sum'_{\alpha\beta ab} s_{\alpha\beta}^{ab} \{a^{\dagger}b^{\dagger}\beta\alpha\} \quad (149)$$

przy czym, jak wspomniano, celem równań z tego sektora są tylko amplitudy w ostatnim składniku powyższego wyrażenia. Stosowne równanie otrzymujemy, podobnie jak w przypadku sektora jedno-walencyjnego, dokonując rzutowania z lewej strony na konfigurację $\langle \Phi_{\alpha\beta}^{ab} |$, a z prawej na konfigurację z przestrzeni modelowej $|\Phi^{\alpha\beta}\rangle$:

$$\langle \Phi_{\alpha\beta}^{ab} | \bar{H} \left\{ e^{S^{(1,0)} + S_2^{(2,0)}} \right\} |\Phi^{\alpha\beta}\rangle_c = \langle \Phi_{\alpha\beta}^{ab} | \left\{ e^{S^{(1,0)} + S_2^{(2,0)}} \right\} P^{(2,0)} \tilde{H}_{eff}^{(2,0)} |\Phi^{\alpha\beta}\rangle_c \quad (150)$$

gdzie indeks dolny c ma podobne znaczenie jak w równaniach wcześniejszych. Hamiltonian efektywny $\tilde{H}_{eff}^{(2,0)}$ w tym przypadku jest sumą tychże z dwóch sektorów:

$$\tilde{H}_{eff}^{(2,0)} = H_{eff}^{(1,0)} + H_{eff}^{(2,0)} \quad (151)$$

z których pozostaje do zdefiniowania $H_{eff}^{(2,0)}$ z sektora dwuwalencyjnego:

$$H_{eff}^{(2,0)} = P^{(2,0)} \left[\bar{H} \left\{ e^{S_1^{(1,0)} + S_2^{(1,0)} + S_2^{(2,0)}} \right\} \right]_c P^{(2,0)} \quad (152)$$

Zauważmy, że w przypadku sektora dwuwalencyjnego w rozwinięciu czynnika eksponencjalnego $e^{S_1^{(1,0)} + S_2^{(1,0)} + S_2^{(2,0)}}$ operatory jedno-walencyjne będą generować niezerowe wkłady od liniowych i kwadratowych wyrazów, natomiast wyłącznie liniowy wkład otrzymamy od składnika dwuwalencyjnego. Równanie (150) można zatem zapisać w następującej formie:

$$\langle \Phi_{\alpha\beta}^{ab} | \bar{H} (\{e^{S^{(1,0)}}\} + S_2^{(2,0)}) |\Phi^{\alpha\beta}\rangle_c = \langle \Phi_{\alpha\beta}^{ab} | (\{e^{S_1^{(1,0)}}\} + S_2^{(2,0)}) P^{(2,0)} \tilde{H}_{eff}^{(2,0)} |\Phi^{\alpha\beta}\rangle_c \quad (153)$$

Po lewej stronie powyższego równania składnik jedno-walencyjny zawiera operator jonizacji oraz jonizacji z towarzyszącym wzbudzeniem ($S^{(1,0)} = S_1^{(1,0)} + S_2^{(1,0)}$), natomiast po stronie prawej – niezerowe wkłady pochodzą tylko od operatora wzbudzeń jednokrotnych tego składnika, tj. $S_1^{(1,0)}$. Ostatnie równanie możemy przekształcić w taki sposób by najbardziej zbliżyć go do równania (139):

$$\langle \Phi_{\alpha\beta}^{ab} | \bar{H} (1 + S^{(1,0)} + \{(S^{(1,0)})^2/2\} + S_2^{(2,0)}) |\Phi^{\alpha\beta}\rangle_c = \langle \Phi_{\alpha\beta}^{ab} | (\{e^{S_1^{(1,0)}}\} + S_2^{(2,0)}) P^{(2,0)} \tilde{H}_{eff}^{(2,0)} |\Phi^{\alpha\beta}\rangle_c \quad (154)$$

2.4.6 Hamiltonian pośredni

Wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów w ujęciu hamiltonianu pośredniego jest sformułowaniem alternatywnym w stosunku do hamiltonianu efektywnego [124–132]. Oprócz przestrzeni modelowej \mathbb{M} i przestrzeni ortogonalnej \mathbb{M}^\perp wprowadzamy trzecią formę przestrzeni, podprzestrzeń pośrednią \mathbb{M}_I^\perp , będącą częścią przestrzeni ortogonalnej. Odpowiedni operator rzutowy będziemy oznaczać symbolem P_I^\perp . Jednakże przedmiotem naszych zainteresowań będzie podprzestrzeń będąca sumą prostą przestrzeni modelowej i podprzestrzeni \mathbb{M}_I^\perp :

$$\mathbb{M}_I = \mathbb{M} \oplus \mathbb{M}_I^\perp \quad (155)$$

którą nazwiemy przestrzenią pośrednią. Odpowiedni operator rzutowy zapiszemy jako:

$$P_I = P + P_I^\perp \quad (156)$$

Przejście od równań wynikających z równania Blocha do rozwiązań opartych na hamiltonianie pośrednim możemy oddzielnie rozważyć dla sektora (1,0) i dla sektora (2,0).

Sektor (1,0)

W przypadku sektora jednowalencyjnego przestrzeń pośrednia jest rozpinana przez konfiguracje generowane przez operatory jonizacji zawierające poszukiwane amplitudy. W przypadku sektora (1,0) na poziomie CCSD mamy do czynienia z konfiguracjami Φ^a oraz Φ_i^{ab} , a odpowiedni operator rzutowy ma postać:

$$P_I^{(1,0)} = \sum_a |\Phi^a\rangle\langle\Phi^a| + \sum_{abi} |\Phi_i^{ab}\rangle\langle\Phi_i^{ab}| \quad (157)$$

Sformułowanie oparte na hamiltonianie pośrednim będzie łatwiejsze do zrozumienia jeżeli zwrócimy uwagę, że równanie Blocha w sektorze (1,0), równ. (139), jest równaniem liniowym, a wektor $S^{(1,0)}$ jest wektorem własnym operatora \bar{H} . Innymi słowy, jeżeli zbudujemy macierz $\bar{\mathbf{H}}^{(1,0)}$ dla hamiltonianu transformowanego przez podobieństwo \bar{H} w podprzestrzeni funkcji jednokrotnie zjonizowanych ujemnie ($|\Phi^a\rangle$ oraz $|\Phi_i^{ab}\rangle$), por. równ. (83), to równania Blocha, liniowe ze względu na amplitudy sektora jednowalencyjnego, równ. (136,137), są równaniem własnym macierzy $\bar{\mathbf{H}}^{(1,0)}$:

$$\bar{\mathbf{H}}^{(1,0)} \mathbf{S}_i^{(1,0)} = \mathbf{E}_i^{(1,0)} \mathbf{S}_i^{(1,0)} \quad (158)$$

Operator nazywany hamiltonianem pośrednim, będzie w tym przypadku operatorem odpowiadającym macierzy $\bar{\mathbf{H}}^{(1,0)}$ z powyższego równania i może być zdefiniowany jako

$$\bar{H}_I^{(1,0)} = P_I^{(1,0)} \bar{H} P_I^{(1,0)} \quad (159)$$

Jak można zauważyć, rozwiązania równania (158) są identyczne z rozwiązaniami w metodzie EOM dla powinowactwa elektronowego, por. równanie (80). Wartości własne uzyskane w powyższym równaniu (a tym samym w równaniu (80)) są identyczne z rozwiązaniem równania (139), natomiast wektory własne wymagają renormalizacji. Rozmiar przestrzeni modelowej w tym przypadku określa liczbę pozyskanych w procesie diagonalizacji wartości własnych (oraz, oczywiście, wektorów), natomiast nie ma wpływu na wartość rozwiązań. Zatem podsumowując: dla sektora jednowalencyjnego podejście oparte na hamiltonianie pośrednim sprowadza się do zastąpienie iteracyjnego rozwiązania równania Blocha diagonalizacją macierzy EOM, skonstruowanej w podprzestrzeni konfiguracji jednokrotnie zjonizowanych ujemnie. Macierz ta jest macierzą hamiltonianu pośredniego,

a jej diagonalizacja daje wartości własne identyczne jak rozwiązanie równania Blocha w sektorze (1,0).

Sektor (0,1)

W tym sektorze na poziomie CCSD mamy konfiguracje Φ_i oraz Φ_{ij}^a , z operatorem rzutowym postaci:

$$P_I^{(0,1)} = \sum_i |\Phi_i\rangle\langle\Phi_i| + \sum_{aij} |\Phi_{ij}^a\rangle\langle\Phi_{ij}^a| \quad (160)$$

Podobnie jak w przypadku sektora (1,0) równanie amplitudowe Blocha, równanie (147), może być zastąpione równaniem własnym macierzy $\bar{\mathbf{H}}^{(0,1)}$:

$$\bar{\mathbf{H}}^{(0,1)}\mathbf{S}_i^{(0,1)} = \mathbf{E}_i^{(0,1)}\mathbf{S}_i^{(0,1)} \quad (161)$$

Hamiltonian odpowiadający hamiltonianowi pośredniemu z sektora (2,0) (patrze poniżej) jest zdefiniowany jako

$$\bar{H}_I^{(0,1)} = P_I^{(0,1)}\bar{H}P_I^{(0,1)} \quad (162)$$

Jak widać jest to hamiltonian transformowany zdefiniowany w podprzestrzeni rozpinanej przez konfiguracje Φ_i oraz Φ_{ij}^a . Zatem jego diagonalizacja dostarcza wartości własne identyczne jak w metodzie IP-EOM-CCSD, z wektorami własnymi wymagającymi stosownej transformacji, by mogły być wykorzystane jako amplitudy z sektora jednowalencyjnego w obliczeniach FS prowadzonych w sektorze (2,0). Analogiczna sytuacja miała miejsce w przypadku sektora (1,0).

Sektor (2,0)

Podobnie jak w przypadku sektora jednowalencyjnego zdefiniujemy najpierw operator rzutowy przestrzeni pośredniej, mając na uwadze, że jest ona rozpinana przez konfiguracje $|\Phi^{ab}\rangle$ (generowane przez poszukiwany operator $S_2^{(2,0)}$):

$$P_I^{(2,0)} = \sum_{ab} |\Phi^{ab}\rangle\langle\Phi^{ab}| \quad (163)$$

Podobnie jak w przypadku sektora jednowalencyjnego poszukujemy operatora $H_I^{(2,0)}$, mając na uwadze, że jest to operator dla którego równanie (153) jest równaniem własnym dla poszukiwanego wektora $S_2^{(2,0)}$. Jest to możliwe pod warunkiem, że dokonamy eliminacji składnika wykładniczego $e^{S^{(1,0)}}$, oczywiście zachowując przy tym niezmienniczość rozwiązań tego równania. Rozpiszmy w tym celu bardziej szczegółowo równanie (154), a właściwie najpierw jego lewą stronę:

$$L = \langle\Phi_{\alpha\beta}^{ab}|\bar{H}(1 + S_1^{(1,0)} + S_2^{(1,0)} + \{(S_1^{(1,0)})^2/2\} + \{S_1^{(1,0)}S_2^{(1,0)}\} + \{(S_2^{(1,0)})^2/2\} + S_2^{(2,0)})|\Phi^{\alpha\beta}\rangle_c \quad (164)$$

Wprowadzając operator $\bar{S}_2^{(2,0)}$:

$$\bar{S}_2^{(2,0)} = S_1^{(1,0)}L^{(1,0)} + (S_1^{(1,0)})^2/2 + S_2^{(2,0)} \quad , \quad L^{(1,0)} = \sum_{\alpha} \{\alpha^{\dagger}\alpha\} \quad (165)$$

oraz operator $\bar{H}_I^{(2,0)}$

$$\bar{H}_I^{(2,0)} = P_I^{(2,0)}\bar{H}P_I^{(2,0)} + P_I^{(2,0)}\bar{H}(S_2^{(1,0)} + S_1^{(1,0)}S_2^{(1,0)} + (S_2^{(1,0)})^2/2)P^{(2,0)} \quad (166)$$

lewa strona równania (154) przybierze postać:

$$L = \langle \Phi_{\alpha\beta}^{ab} | \bar{H}_I^{(2,0)} (1 + \bar{S}_2^{(2,0)}) | \Phi^{\alpha\beta} \rangle_c \quad (167)$$

W równaniu (165) symbol $L^{(1,0)}$ oznacza tzw. linię spektatorową, która powoduje, że każdy ze składników operatora $\bar{S}_2^{(2,0)}$ posiada dwie walencyjne linie anihilacyjne.

Podobnie możemy przekształcić prawą stronę równania(154):

$$P = \langle \Phi_{\alpha\beta}^{ab} | (S_1^{(1,0)} + (S_1^{(1,0)})^2/2 + S_2^{(2,0)}) P^{(2,0)} \tilde{H}_{eff}^{(2,0)} | \Phi^{\alpha\beta} \rangle_c \quad (168)$$

co po wprowadzeniu operatora $\bar{S}_2^{(2,0)}$ pozwoli otrzymać:

$$P = \langle \Phi_{\alpha\beta}^{ab} | \bar{S}_2^{(2,0)} P^{(2,0)} \tilde{H}_{eff}^{(2,0)} | \Phi^{\alpha\beta} \rangle_c \quad (169)$$

Zatem po wprowadzeniu operatorów $\bar{S}_2^{(2,0)}$ oraz $\bar{H}_I^{(2,0)}$ równanie (154) możemy zapisać jako:

$$\langle \Phi_{\alpha\beta}^{ab} | \bar{H}_I^{(2,0)} (1 + \bar{S}_2^{(2,0)}) | \Phi^{\alpha\beta} \rangle_c = \langle \Phi_{\alpha\beta}^{ab} | \bar{S}_2^{(2,0)} P^{(2,0)} \tilde{H}_{eff}^{(2,0)} | \Phi^{\alpha\beta} \rangle_c \quad (170)$$

Jak widać ostatnie równanie ma identyczną strukturę jak równanie (139) z sektora jednowalencyjnego, a rolę operatora \bar{H} pełni tutaj operator $\bar{H}_I^{(2,0)}$. Możemy zatem zbudować macierz tego operatora $\bar{\mathbf{H}}_I^{(2,0)}$, której diagonalizacja będzie źródłem wartości i wektorów własnych w sektorze (2,0). Innymi słowy należy rozwiązać równanie własne operatora $\bar{\mathbf{H}}_I^{(2,0)}$:

$$\bar{\mathbf{H}}_I^{(2,0)} \mathbf{S}_i^{(2,0)} = \mathbf{E}_i^{(2,0)} \mathbf{S}_i^{(2,0)} \quad (171)$$

Elementy macierzowe można więc opisać jako:

$$\bar{H}_{cd}^{ab}(I) = \langle \Phi^{ab} | \bar{H}_I^{(2,0)} | \Phi^{cd} \rangle \quad (172)$$

Równanie Blocha w ujęciu hamiltonianu pośredniego, równanie (170)), generuje poprawne wartości i wektory własne (\mathbf{E}_i i \mathbf{S}_i) tzn. takie jakie uzyskuje się rozwiązując równanie angażujące hamiltonian efektywny, (153). Można zatem podsumować metodę opartą na hamiltonianie pośrednim dla sektora (2,0) poprzez wskazanie konkretnych kroków obliczeniowych:

- znalezienie rozwiązań dla sektora (0,0) czyli dla stanu referencyjnego, inaczej mówiąc, rozwiązanie równań CCSD i uzyskanie amplitud T
- konstrukcja operatora \bar{H} na podstawie wyznaczonych amplitud T
- wybór aktywnych niezajętych orbitali czyli określenie rozmiaru przestrzeni aktywnej i zdefiniowanie przestrzeni modelowej
- znalezienie rozwiązań dla sektora jednowalencyjnego (1,0). Jak wspomniano powyżej, iteracyjne rozwiązywanie równań Blocha, równ.(139), można (z wielką korzyścią dla skuteczności obliczeniowej) zastąpić diagonalizacją macierzy operatora \bar{H} , w podprzestrzeni konfiguracji jednoujemnych, czyli wykonać obliczenia metodą EA-EOM-CC
- transformacja amplitud uzyskanych metodą EA-EOM-CC do takiej formy jaka wynika z rozwiązania równań Blocha (przejście od normalizacji pełnej do normalizacji pośredniej)
- konstrukcja hamiltonianu pośredniego, zgodnie z wyrażeniem (166)
- diagonalizacja macierzy hamiltonianu pośredniego $\bar{\mathbf{H}}_1^{(2,0)}$, prowadząca do otrzymania wartości i wektorów własnych.

Rząd procedury obliczeniowej dla metody FS-CCSD (2,0) wynosi $n^5(n_o^1n_v^4)$ dla części (1,0) i $n^5(n_o^2n_v^3)$ dla (2,0), stan podstawowy, czyli sektor (0,0), skaluje się jak $n^6(n_o^2n_v^4)$. Bardzo ciekawie wypada porównanie kosztów obliczeniowych metody równań ruchu z wieloreferencyjną metodą sprzężonych klasterów. W metodzie DEA-EOM-CCSDT [133], której dokładność otrzymywanych wyników w przybliżeniu odpowiada dokładności metody FS-CCSD (2,0), część EOM skaluje się jak $n^6(n_o^1n_v^5)$ a stan podstawowy jak $n^8(n_o^3n_v^5)$. Natomiast skalowanie części EOM w metodzie DEA-EOM-CCSD [133–136] wynosi $n^4(n_v^4)$ (stan podstawowy skaluje się jak $n^6(n_o^2n_v^4)$). Metoda FS-CCSD (2,0) jest bardziej preferowana do obliczania podwójnego powinowactwa elektronowego niż metoda DEA-EOM-CC, z tego względu, że metoda DEA-EOM-CC nie jest wymiarowo ekstensywna.

Podsumowując, w metodzie IH-FS-CC wyeliminowany został problem stanów intruderowych [137, 138] a to pozwala na swobodę w doborze przestrzeni aktywnych i baz funkcyjnych oraz możliwość szerszego jej zastosowania. Najważniejszą cechą metody FS-CC jest jej wymiarowa ekstensywność, tzn. poprawne skalowanie się energii z rozmiarem układu. Dla molekuly AB składającej się z nieoddziałujących fragmentów A i B otrzymuje się: $E_{AB} = E_A + E_B$. Dzięki czemu metoda ta świetnie nadaje się do opisu procesów dysocjacji i charakterystyki stanów wzbudzonych wybranych atomów i cząsteczek na bazie precyzyjnie wyznaczonych krzywych energii potencjalnej.

3 Badania własne

Badania własne w niniejszej rozprawie doktorskiej zostały wykonane wg następującego planu:

1. Przegląd literatury.
2. Tworzenie i testowanie baz funkcyjnych metodą *even tempered*.
3. Wykonanie właściwych obliczeń korelacyjnych w pełnym zakresie odległości międzyatomowych dla cząsteczek KH i RbH oraz jonów KH^+ , KH^- , RbH^+ i RbH^- .
4. Wykonanie obliczeń korelacyjnych z uwzględnieniem poprawek relatywistycznych.
5. Wyznaczenie krzywych energii potencjalnej i na ich podstawie obliczenie wybranych stałych spektroskopowych oraz wartości energii poziomów oscylacyjnych dla wspomnianych układów.
6. Dyskusja wyników - porównanie otrzymanych wyników z danymi literaturowymi i sformułowanie wniosków.

Wartości energii, niezbędne do wyznaczenia krzywych energii potencjalnej dla cząsteczek KH i RbH , zostały obliczone przy użyciu pakietu ACES II [139] na podstawie metod FS-CCSD (2,0) z wykorzystaniem hamiltonianu pośredniego (IH). Dla ich jonów dodatnich zastosowano obliczenia FS-CCSD w sektorze (1,0), co oznacza, że w praktyce obliczeniowej wykorzystano do tego celu metodę EA-EOM-CCSD wraz ze stosowną transformacją wektorów własnych by uzyskać rezultat identyczny jak w metodzie FS-CCSD (1,0) (wektory własne z sektora (1,0) są wykorzystywane w obliczeniach dla sektora (2,0)). Obliczenia przeprowadzono w rozkontraktowanej bazie ANO-RCC z dodanymi funkcjami dyfuzyjnymi metodą *even tempered* (unANO-RCC+ - 228 funkcji bazowych dla wodoru potasu i kationu wodoru potasu, 270 funkcji bazowych dla wodoru rubidu i kationu wodoru rubidu). W dalszej części tekstu będziemy stosować obok nazwy IH-FS-CCSD (2,0) również bardziej zwięzłą nazwę metody: FS-CCSD (2,0) z pominięciem liter IH, jako że wszystkie obliczenia zostały wykonane w formalizmie hamiltonianu pośredniego. Sporadycznie (np. w niektórych wzorach) pojawi się zapis FS(2,0) na oznaczenie tej samej metody. Dla atomów potasu, rubidu oraz wodoru wykonano testowanie bazy funkcyjnej w wyniku czego do rozkontraktowanej bazy ANO-RCC [140] dodano dwie funkcje dyfuzyjne typu s oraz trzy typu p i d dla atomu potasu z odpowiednimi wykładnikami: 0.002866, 0.001143; 0.007778, 0.003111, 0.001244; 0.0107098, 0.042518, 0.016879 oraz trzy funkcje dyfuzyjne typu s , cztery typu p i jedną funkcję typu d dla atomu wodoru z wykładnikami: 0.009797, 0.003425, 0.001199; 0.034589, 0.012106, 0.004237, 0.001483; 0.011642, odpowiednio. Natomiast dla atomu rubidu, do rozkontraktowanej bazy ANO-RCC, dodano po trzy

funkcje dyfuzyjne typu s , p i d z wykładnikami: 0.001264, 0.000506, 0.000202; 0.003422, 0.001369, 0.000547; 0.072746, 0.032736, 0.014731, odpowiednio. Dla jonu KH^- również wykonano obliczenia przy użyciu pakietu ACES II na podstawie metody IP-EOM-CC w bazie Sadleja pVTZ [141] (49 funkcji bazowych dla anionu wodoru potasu, 67 funkcji bazowych dla anionu wodoru rubidu). Dodatkowo, dla jonów KH^+ i RbH^+ oszacowano efekt wzbudzeń trzykrotnych przy użyciu metod FS-CCSDT' (1,0) i FS-CCSDT (1,0) (odpowiednio EA-EOM-CCSDT' i EA-EOM-CCSDT) w bazie unPBS+ (rozkontraktowana baza PBS z dodanymi funkcjami dyfuzyjnymi). Do rozkontraktowanej bazy PBS (128 funkcji bazowych) [141] dodano jedną funkcję dyfuzyjną typu s z wykładnikiem 0.003496 i jedną typu p z wykładnikiem 0.001431 dla atomu potasu, natomiast dla atomu wodoru dodano 8 funkcji dyfuzyjnych typu s i 8 typu p z odpowiednikami wykładnikami: 0.010217, 0.003222, 0.001016, 0.000320, 0.0001008, 0.000032, 0.000010, 0.000003; 0.010222, 0.003225, 0.001017, 0.000321, 0.000101, 0.000032, 0.000010, 0.000003. Dla atomu rubidu do rozkontraktowanej bazy PBS (131 funkcji bazowych) dodano dwie funkcje dyfuzyjne typu s , p i d z odpowiednimi wykładnikami: 0.0050024, 0.002525; 0.001071, 0.000372; 0.00308, 0.00107.

Wybrane stałe spektroskopowe obliczono programem LEVEL 8.0 [142]. Działanie tego programu bazuje na rozwiązaniu radialnego równania Schrödingera [142]. Postać równania Schrödingera:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \Psi_{v,J}(r)}{dr^2} + V_j(r) \Psi_{v,J}(r) = E_{v,J} \Psi_{v,J}(r) \quad (173)$$

gdzie:

$$V_J(r) = V(r) + \underbrace{(J(J+1) - \Omega^2)}_{\text{potencjał odśrodkowy}} \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \quad (174)$$

$$\mu = \frac{M_A M_B}{(M_A + M_B - m_e Q)} \quad (175)$$

- v - wibracyjna liczba kwantowa
- J - rotacyjna liczba kwantowa
- $V_J(r)$ - potencjał efektywny
- r - odległość
- μ - masa zredukowana układu.

Wartości energii potrzebne do uzyskania poprawek relatywistycznych obliczono przy użyciu programu GAMESS [143] w nierelatywistycznej i relatywistycznej bazie Sapporo-QZP z uwzględnieniem funkcji dyfuzyjnych (odpowiednio SPK-AQZP i SPKRAQZP). Baza funkcyjna zawierała 144 funkcje bazowe dla wodoru potasu oraz 153 funkcje bazowe dla wodoru rubidu) [144]. Efekty relatywistyczne zostały uwzględnione w następujący sposób: wyznaczono krzywe energii potencjalnej dla molekuł w obu bazach Sapporo i na ich podstawie obliczono stałe spektroskopowe w tychże bazach. Różnice pomiędzy ich wartościami w bazach SPKRAQZP i SPK-AQZP potraktowano jako poprawkę relatywistyczną i oznaczono w tabelach jako $\Delta IOTC$ i/lub $\Delta DK3$. Poprawki te dodano do wartości stałych spektroskopowych uzyskanych w bazie unANO-RCC+. Najbardziej poprawną metodą uwzględnienia efektów relatywistycznych byłoby przeprowadzenie obliczeń relatywistycznych w bazie unANO-RCC+. Jednak takie podejście jest bardzo trudne do zrealizowania, ponieważ przy zastosowaniu bazy unANO-RCC+ obliczenia relatywistyczne nie uzbiegają się. Dlatego wybrano najlepszą dostępną bazę relatywistyczną, czyli SPKRAQZP i jej nierelatywistyczny odpowiednik - SPK-AQZP. Warto wspomnieć, że dość skomplikowanym przedsięwzięciem było obliczenie energii dla cząsteczek przy użyciu metod FS-CCSD (2,0) i metody relatywistyki skalarnej - IOTC. Ponieważ, jak zaznaczono we wstępie, moduł FS-CCSD (2,0) jest dostępny w lokalnych wersjach pakietów ACES II oraz GAMESS, (użytkowanych w grupie badawczej, w której realizowany jest doktorat) z związku z tym opracowano interfejs łączący wspomniany moduł z modułami relatywistyki skalarnej w ramach pakietu GAMESS [37]. Efekty relatywistyczne są uwzględniane poprzez całki jednoelektronowe, standardowo dostępne w pakiecie GAMESS.

Obliczenia, których wyniki stanowią istotną część rozprawy doktorskiej zostały wykonane wieloreferencyjną metodą sprzężonych klasterów w formalizmie przestrzeni Focka. Z przedstawionego we wcześniejszych rozdziałach opisu stosowanych metod wynika, że obliczenia w sektorze (2,0) stosujemy, by opisać stany elektronowe powstałe po przyłączeniu dwóch elektronów (DEA), w sektorze (1,0) – po przyłączeniu jednego elektronu (EA), a w sektorze (0,1) – stany elektronowe po usunięciu z układu jednego elektronu (IP). Zatem stosując się do tych reguł stany elektronowe jonów jednododatnich np. KH^+ lub RbH^+ , powinny wynikać z obliczeń w sektorze (0,1), a jednoujemnych z sektora (1,0).

Specyfiką podejścia zrealizowanego w niniejszej pracy jest odwrócenie tych zasad. Stany elektronowe cząsteczek neutralnych KH i RbH są wyznaczone w sektorze (2,0) (DEA), stany odnoszące się do jonów jednododatnich – w sektorze (1,0) (EA), a stany odnoszące się do jonów jednoujemnych – w sektorze (0,1) (IP). Dlaczego zastosowano taki schemat obliczeniowy? Dlatego, iż w obliczeniach dla cząsteczek neutralnych i jonów jednododatnich układami referencyjnymi są dwudodatnie jony KH^{2+} i RbH^{2+} , a dla jonów ujemnych – dwuujemne jony KH^{2-} i RbH^{2-} . Przyjęte struktury

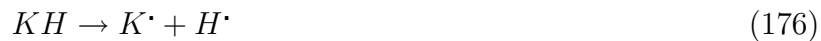
referencyjne charakteryzują się tym, iż są one układami zamkniętopowłokowymi, dysocjującymi również na fragmenty zamkniętopowłokowe. Swoboda wyboru struktury referencyjnej, np. takiej która w całym zakresie odległości międzyatomowych stanowi układ zamkniętopowłokowy, wynika z elastyczności metody MRCC sformułowanej w przestrzeni Focka: wybór sektora można tak skoordynować z wyborem układu referencyjnego, by docelowo otrzymać wyniki dla żądanej struktury. Zastosowane podejście w odniesieniu do cząsteczek neutralnych nazwiemy strategią DEA (usunięcie dwóch elektronów z cząsteczki, następnie wykonanie obliczeń metodą FS-CCSD (2,0), w odniesieniu do jonów dodatnich - strategią EA (jon MeH^{2+} i obliczenia FS-CCSD (1,0)), a w odniesieniu do jonów ujemnych - strategią IP (jon MeH^{2-} i obliczenia FS-CCSD (0,1)).

Możemy więc powiedzieć, że dla wszystkich badanych typów struktur (cząsteczki neutralne, jony dodatnie i ujemne) wykonano obliczenia metodą FS-CCSD z doбором właściwego sektora. Jednakże nie oznacza, że polegały one na iteracyjnym rozwiązywaniu równań Blocha przedstawionych we wcześniejszych rozdziałach. Takie podejście praktycznie nie przyniosłoby żadnych rezultatów. Natomiast dla wszystkich rozważanych sektorów wykonano obliczenia stosując technikę hamiltonianu pośredniego. W przypadku sektora (2,0) rzeczywiście konstruuje się hamiltonian pośredni, natomiast w przypadkach sektorów jednowalencyjnych, rolę hamiltonianu pośredniego pełni hamiltonian transformowany przez podobieństwo \bar{H} zdefiniowany w odpowiednich sektorach, co w praktyce sprowadza się do wykonania obliczeń EA-EOM-CC dla sektora (1,0) oraz IP-EOM-CC dla sektora (0,1). Jak już wspomniano wcześniej, wartości własne z sektorów jednowalencyjnych są identyczne z tymi w metodzie EOM, natomiast by wektory własne EOM można użyć w obliczeniach FS muszą być poddane prostej transformacji.

W poniższych rozważaniach zostaną przedstawione uzyskane wyniki, tj. krzywe energii potencjalnej i wybrane stałe spektroskopowe, dla poszczególnych układów. Stałe spektroskopowe obliczone w niniejszej pracy to: równowagowa długość wiązania - R_e , głębokość studni potencjału (energia wiązania) - D_e , częstość harmoniczna - ω_e , stała anharmoniczna - $\omega_e x_e$ i adiabatyczna energia wzbudzenia - T_e . Wartości częstości harmonicznej i stałej anharmonicznej zostały obliczone za pomocą metody Birge i Sponera, tj. analizy wykresu Birge-Sponera [145], na podstawie danych uzyskanych programem LEVEL 8.0. Wszystkie obliczenia w zaprezentowanych powyżej bazach zostały wykonane w reprezentacji sferycznej z korelacją wszystkich elektronów.

3.1 Cząsteczka KH

Cząsteczka KH jest układem zamkniętopowłokowym, jednak dysocjuje na fragmenty otwartopowłokowe:



Generalnie metodą dedykowaną obliczaniu energii wzbudzeń w ramach teorii sprzężonych klasterów jest metoda EE-EOM-CC lub metoda FS-CC (1,1). W związku z tym, chcąc wykonać obliczenia w całym zakresie odległości międzyatomowych, należałoby użyć funkcji referencyjnej UHF. Jednakże, jak już wspomniano, nie jest to optymalne rozwiązanie. Zastosujemy zatem inny sposób, oparty na strategii DEA, w której startuje się z dwudodatniego jonu jako układu referencyjnego:



Dysocjacja zamkniętopowłokowego jonu KH^{2+} przebiega zgodnie z równaniem:



zatem produkty dysocjacji mają również charakter zamkniętopowłokowy, dzięki czemu obliczenia mogą być wykonywane przy zastosowaniu funkcji referencyjnej RHF. Natomiast metodą, która zastosowana do układu dwudodatniego, dostarcza wyników dla cząsteczki obojętnej, jest wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów sformułowana w sektorze (2,0) walencyjnej przestrzeni Focka, FS-CCSD (2,0), zrealizowana w ujęciu hamiltonianu pośredniego IH.

Kroki związane z poprawnym generowaniem krzywych energii potencjalnej dla wodorków metali alkalicznych przy użyciu strategii DEA:

- usuń dwa elektrony z cząsteczki KH
- wykonaj obliczenia SCF w formalizmie RHF dla jonu KH^{2+}
- wykonaj obliczenia CCSD w formalizmie RHF dla jonu KH^{2+}
- wyznacz elementy hamiltonianu transformowanego przez podobieństwo \bar{H}
- wykonaj obliczenia metodą FS-CCSD (2,0).

W poniższej tabeli (Tab. 1) przedstawiono porównanie energii molekularnej cząsteczki KH w granicy dysocjacji z sumą energii atomowych, które dowodzi wymiarowej ekstensywności użytej metody, tj. FS-CCSD (2,0). Jest to kluczowe przy generowaniu poprawnych krzywych energii potencjalnej. Jak widać wszystkie porównywane wartości (patrz Tab. 1, kolumna 5 i 6) są identyczne.

Tak więc w celu wykazania, że użyta do badań metoda FS-CCSD (2,0) jest metodą wymiarowo-ekstensywną (tzn. energia układu złożonego z dwóch nieoddziaływujących jednostek jest równa sumie energii obliczanych dla tych jednostek składowych) porównano energie stanu podstawowego i energie stanów wzbudzonych dla molekuly KH dla odległości 200 Å, otrzymane metodą IH-FS-CCSD (2,0), z sumą energii atomowych dla atomów K i H.

Tabela 1. Porównanie energii molekularnej cząsteczki KH w granicy dysocjacji z energiami atomowymi w bazie unANO-RCC+ (a.u).

| Konf. H | energia H | Konf. K | energia K FS-CCSD (1,0) | energia H + K | energia KH $R = \infty$ (200 Å) FS-CCSD (2,0) |
|---------|-----------|---------|----------------------------|---------------|---|
| 1s | -0.499984 | [Ar] 4s | -599.770285 | -600.270269 | -600.270269 |
| 1s | -0.499984 | [Ar] 4p | -599.711347 | -600.211331 | -600.211331 |
| 1s | -0.499984 | [Ar] 5s | -599.674970 | -600.174954 | -600.174954 |
| 1s | -0.499984 | [Ar] 3d | -599.669889 | -600.169873 | -600.169873 |

W Tab. 2 znajduje się porównanie wartości termów atomowych dla atomu potasu w bazie unANO-RCC+ z wartościami eksperymentalnymi. Poprawna kolejność termów atomowych oraz porównywalność wartości obliczonych w pracy z wartościami eksperymentalnymi były kryterium doboru bazy funkcyjnej. Testowanie bazy funkcyjnej przebiegało w następujący sposób: do rozkontraktowanej bazy ANO-RCC dla atomu potasu były dodawane funkcje dyfuzyjne metodą *even tempered*, następnie była sprawdzana kolejność termów atomowych i ich wartości, aż do osiągnięcia zadowalających wyników.

Tabela 2. Wartości energii wzbudzeń (eV) dla atomu potasu otrzymane przy użyciu metody FS-CC (1,0) w bazie unANO-RCC+.

| | FS-CCSD (1,0) | FS-CCSDT (1,0) | FS-CCSDT' (1,0) | Eksp. |
|-------|---------------|----------------|-----------------|--------------|
| 2P | 1.6022 | 1.5995 | 1.6011 | 1.6100 [146] |
| 2S | 2.5937 | 2.5902 | 2.5916 | 2.6070 [147] |
| 2D | 2.7002 | 2.6980 | 2.6994 | 2.6700 [147] |
| 2P | 3.0484 | 3.0763 | 3.0780 | 3.0626 [147] |

W Tab. 3 zebrano uzyskane wartości energii wzbudzeń dla atomu potasu uzyskane na bazie metody FS-CCSD (1,0) w bazach relatywistycznych i nierelatywistycznych. Obliczone wartości energii wzbudzeń dostarczają informacji o jakości użytej bazy funkcyjnej.

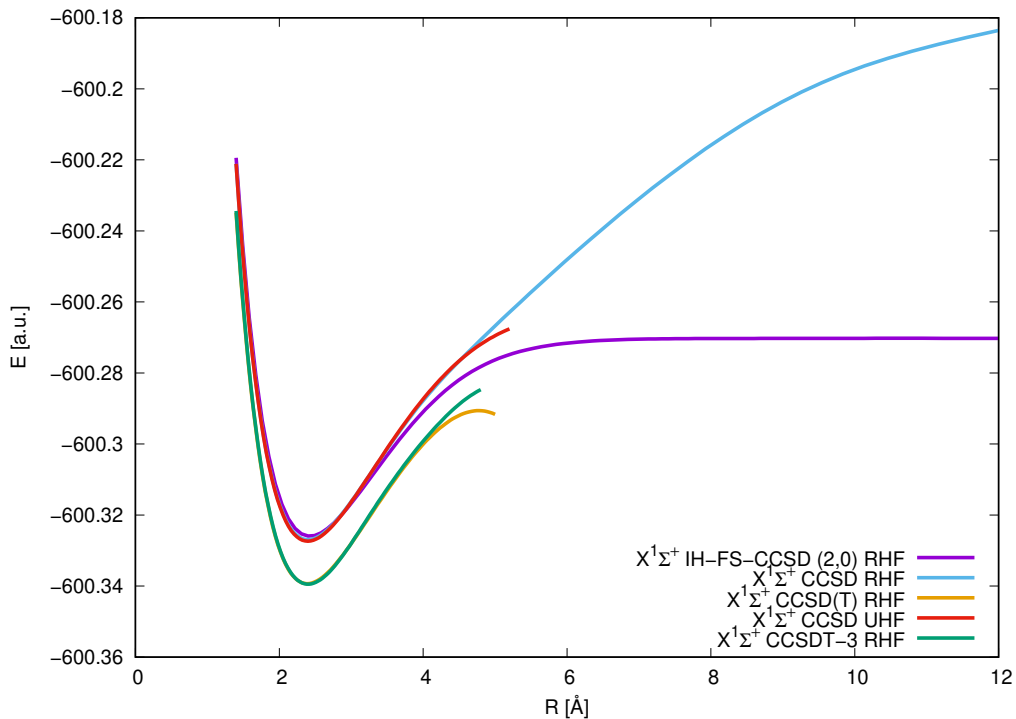
Tabela 3. Wartości energii wzbudzeń (eV) dla atomu potasu otrzymane przy użyciu metod FS-CCSD (1,0), FS-CCSD (1,0) IOTC i FS-CCSD (1,0) DK3 w bazach unANO-RCC+, SPK-AQZP i SPKRAQZP.

| | FS-CCSD (1,0) | | FS-CCSD (1,0) IOTC | FS-CCSD (1,0) DK3 | Eksp. |
|-------|---------------|----------|--------------------|-------------------|--------------|
| | unANO-RCC+ | SPK-AQZP | SPKRAQZP | SPKRAQZP | |
| 2P | 1.6022 | 1.5895 | 1.6063 | 1.6063 | 1.6100 [146] |
| 2S | 2.5937 | 2.5818 | 2.5950 | 2.5950 | 2.6070 [147] |
| 2D | 2.7002 | 2.7074 | 2.7267 | 2.7266 | 2.6700 [147] |
| 2P | 3.0484 | 3.0958 | 3.1128 | 3.1130 | 3.0626 [147] |

3.1.1 Krzywe energii potencjalnej

Wyznaczenie krzywych energii potencjalnej oraz obliczenie wybranych stałych spektroskopowych dla cząsteczki KH wykonano przy użyciu wieloreferencyjnej metody sprzężonych klasterów w formalizmie przestrzeni Focka z wykorzystaniem hamiltonianu pośredniego, FS-CCSD (2,0), w bazie unANO-RCC+. Uwzględniono także efekty relatywistyczne obliczone przy użyciu metody IOTC w bazach Sapporo. W obliczeniach FS-CCSD (2,0) w bazie unANO-RCC+ rozmiar przestrzeni aktywnej był równy 50, co oznacza, że przestrzeń aktywną tworzy 50 najniższej leżących orbitali wirtualnych, czyli w związku z tym rozmiar przestrzeni modelowej wynosi 2500. W przypadku baz Sapporo rozmiar przestrzeni aktywnej równy jest 35, czyli przestrzeni modelowej – 1225.

Dla stanu podstawowego podjęto próbę porównania krzywej energii potencjalnej, wyznaczonej metodą FS-CCSD (2,0), z krzywymi uzyskanymi standardowymi metodami CC, na bazie funkcji referencyjnej RHF i UHF (patrz Rys. 2). Jak wynika z rysunku wartości energii w całym zakresie odległości międzyatomowych udało się uzyskać dla funkcji referencyjnej RHF tylko dla metody wieloreferencyjnej oraz dla najprostszej realizacji metody sprzężonych klasterów, tzn. wariantu CCSD. Jednakże krzywa reprezentująca wartości CCSD (kolor niebieski) daje niepoprawne produkty dysocjacji z bardzo zawyżoną energią w granicy. Sytuacji nie polepsza włączenie wzbudzeń potrójnych: w przypadku wariantu CCSD(T) krzywa (kolor żółty) zachowuje się niefizycznie, wykazując garb przy odległości ok. 5 Å, a w granicy zamiast do asymptoty kieruje się w dół ku niskim wartościom energii, natomiast w przypadku wariantu CCSDT-3 (kolor zielony) nie udało się uzbieźnić rozwiązań dla odległości powyżej 5 Å. Podobną sytuację obserwuje się dla wariantu opartego na funkcji UHF (linia czerwona). Należy zaznaczyć, że w pobliżu równowagowej wartości długości wiązania wszystkie krzywe zachowują się podobnie, wykazując minimum dla bliskich sobie wartości R . Oczywiście, niższe wartości energii dla metod angażujących wzbudzenia potrójne są zgodne z oczekiwaniami. Rys. 2 wskazuje jednoznacznie, że molekula dysocjująca na otwartopowłokowe fragmenty jest poprawnie opisana przy założeniu, że układem referencyjnym jest dwudodatni jon dysocjujący na zamkniętopowłokowe fragmenty a metodą zastosowaną do obliczeń korelacyjnych jest metoda FS-CCSD (2,0).



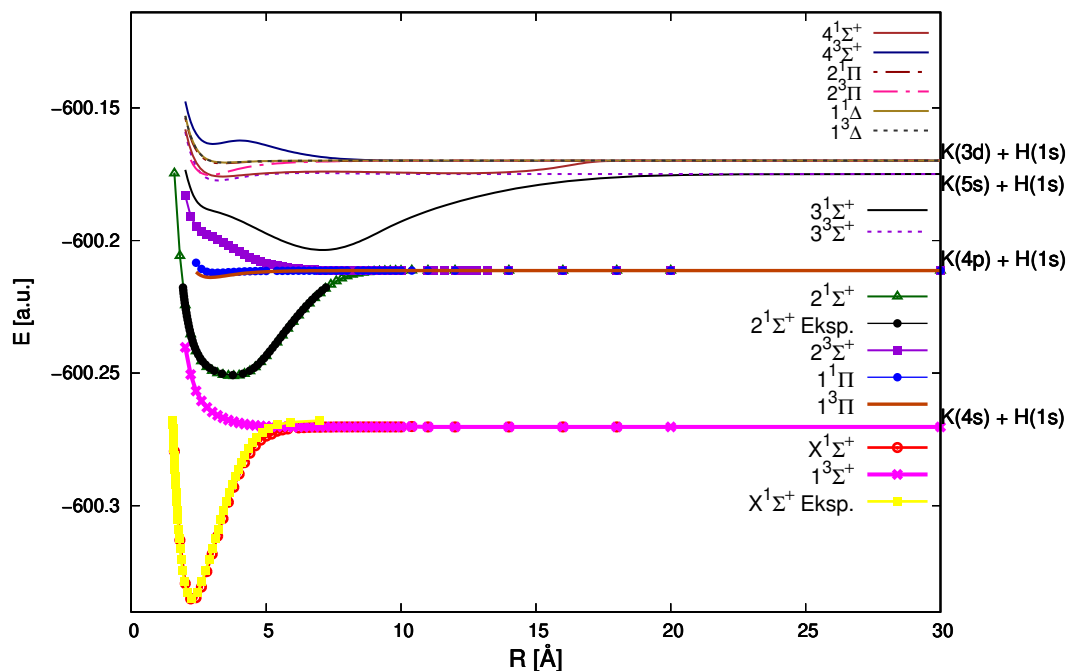
Rysunek 2: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki KH dla stanu podstawowego dysocjującego na: $K(4s) + H(1s)$ (IH-FS-CCSD (2,0), CCSD, CCSD(T), CCSDT-3/unANO-RCC+)

W ramach niniejszej pracy uzyskano krzywe energii potencjalnej wyznaczone metodą FS-CCSD (2,0) w bazie unANO-RCC+ dla stanów singletowych i trypletowych (Rys. 3-7) dysocjujących w granicy do następujących konfiguracji atomowych:

1. $K(4s) + H(1s)$ ($X^1\Sigma^+$, $1^3\Sigma^+$) (Rys. 4)
2. $K(4p) + H(1s)$ ($2^1\Sigma^+$, $2^3\Sigma^+$, $1^1\Pi$, $1^3\Pi$) (Rys. 5)
3. $K(5s) + H(1s)$ ($3^1\Sigma^+$, $3^3\Sigma^+$) (Rys. 6)
4. $K(3d) + H(1s)$ ($4^1\Sigma^+$, $4^3\Sigma^+$, $2^1\Pi$, $2^3\Pi$, $1^1\Delta$, $1^3\Delta$) (Rys. 7).

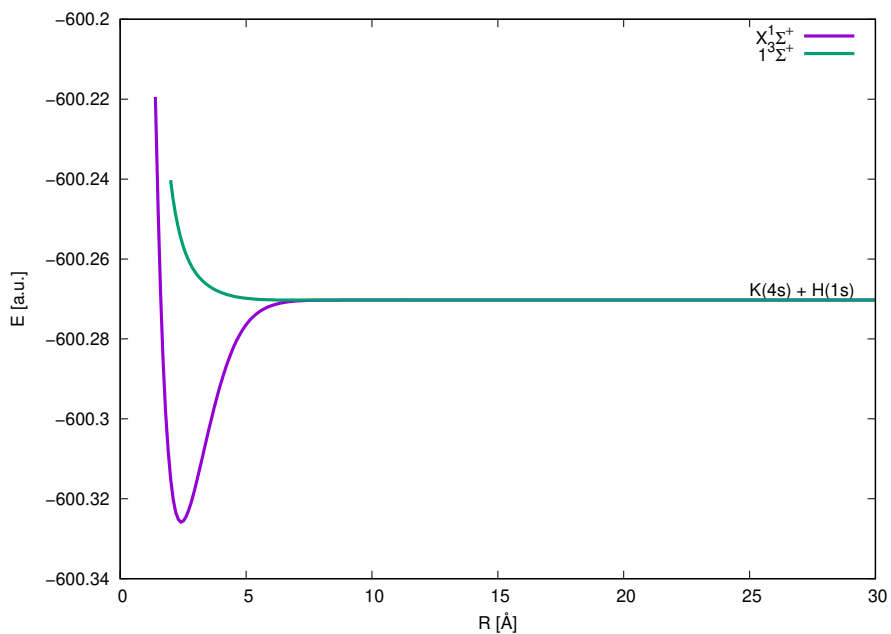
Na Rys. 3 zaprezentowano wszystkie krzywe energii potencjalnej otrzymane dla cząsteczki KH (FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+). Ponadto, dla dwóch stanów: $X^1\Sigma^+$ i $2^1\Sigma^+$, przedstawiono także krzywe eksperymentalne, uzyskane metodą RKR (Rydberg-Klein-Rees) [8, 9] (Rys. 3). Jak widać krzywe teoretyczne i krzywe eksperymentalne pozostają w dobrej zgodności ze sobą.

Na kolejnych rysunkach (Rys. 4-7) zaprezentowano poszczególne grupy krzywych ("pęki") mające tę samą granicę dysocjacji, tzn. zmierzające to tej samej asymptoty.

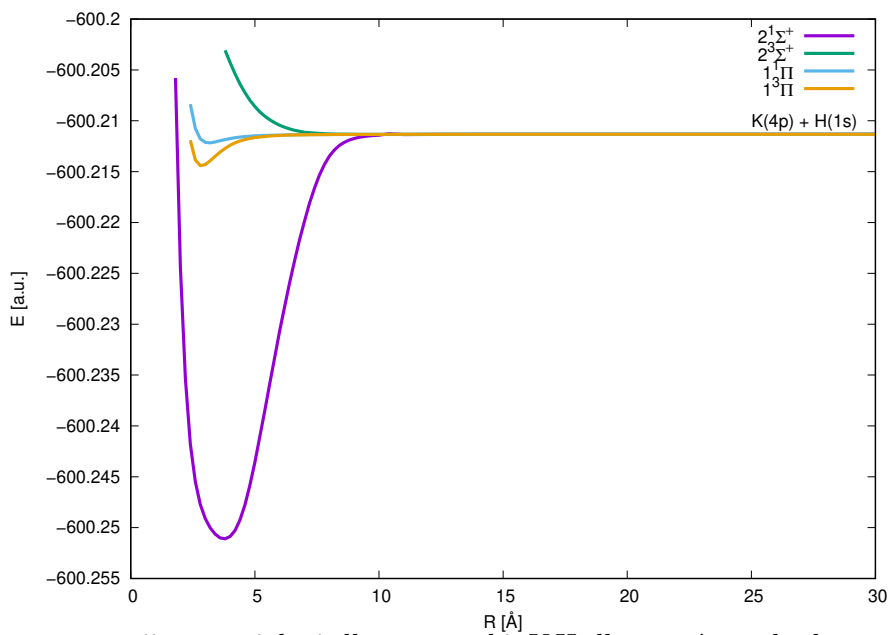


Rysunek 3: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki KH dla stanu podstawowego i stanów wzbudzonych dysocjujących na: $K(4s) + H(1s)$, $K(4p) + H(1s)$, $K(5s) + H(1s)$, $K(3d) + H(1s)$ (IH-FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ oraz RKR [8,9]).

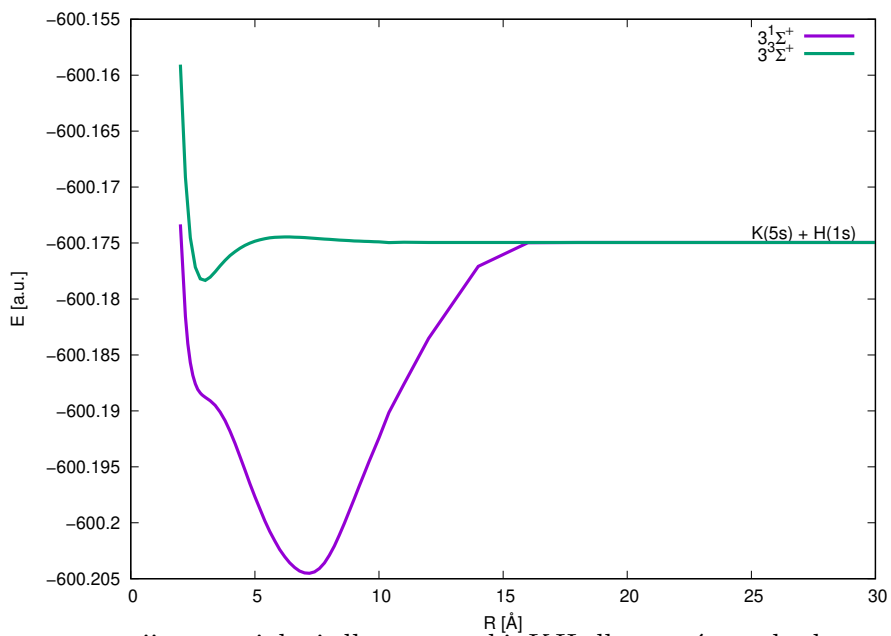
Jak widać krzywe energii potencjalnej dla stanów o symetriach: $X^1\Sigma^+$, $2^1\Sigma^+$, $3^1\Sigma^+$, $2^3\Pi$ posiadają głęboką studnię potencjału. Z kolei zauważamy, że pierwszy stan wzbudzony oraz stan $2^3\Sigma^+$ posiadają słabo wyodrębnione studnie potencjałowe. Stan $1^3\Sigma^+$ został uznany w niniejszej pracy za wiążący: płytkie minimum można zaobserwować przy długości wiązania wynoszącej w przybliżeniu 6.8 \AA (Rys. 4). Natomiast stan $2^3\Sigma^+$, charakteryzujący się bardzo płytkim minimum (w granicach błędu obliczeniowego), które można określić raczej jako plateau, widoczne na krzywej koloru zielonego (Rys. 5), został w niniejszej pracy uznany za repulsywny. Krzywa energii potencjalnej o symetrii $4^1\Sigma^+$ posiada podwójne minimum, natomiast krzywe energii potencjalnej dla stanów $3^1\Sigma^+$, $4^1\Sigma^+$ oraz $3^3\Sigma^+$ i $4^3\Sigma^+$ charakteryzują się nietypowym kształtem.



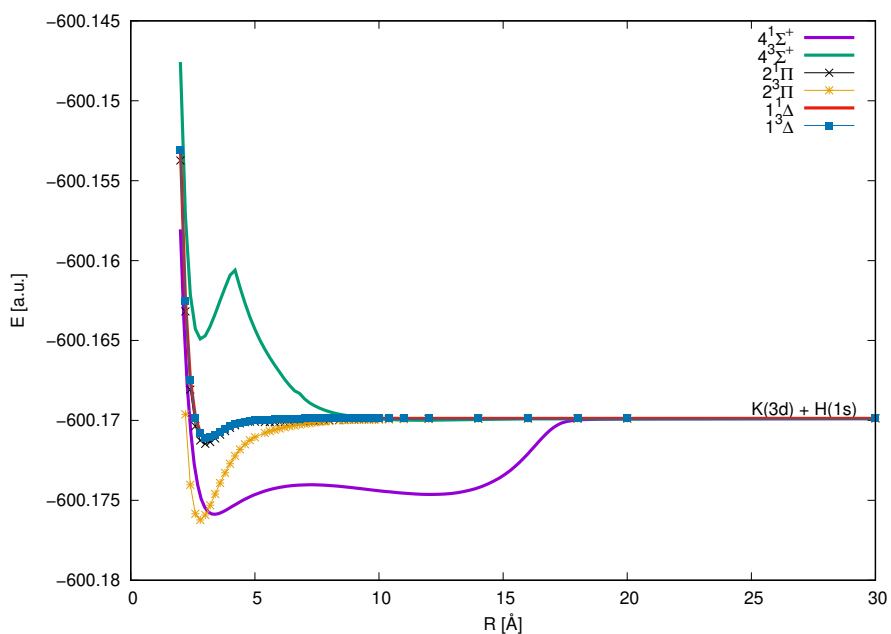
Rysunek 4: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki KH dla stanów dysocjujących na: $K(4s) + H(1s)$ (IH-FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+)



Rysunek 5: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki KH dla stanów wzbudzonych dysocjujących na: $K(4p) + H(1s)$ (IH-FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+)

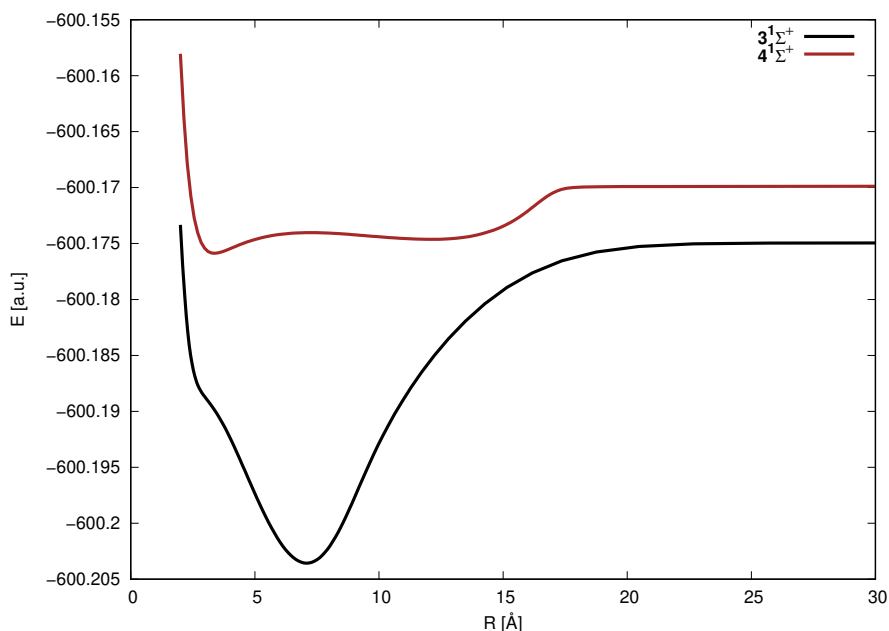


Rysunek 6: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki KH dla stanów wzbudzonych dysocjujących na: $K(5s) + H(1s)$ (IH-FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+)



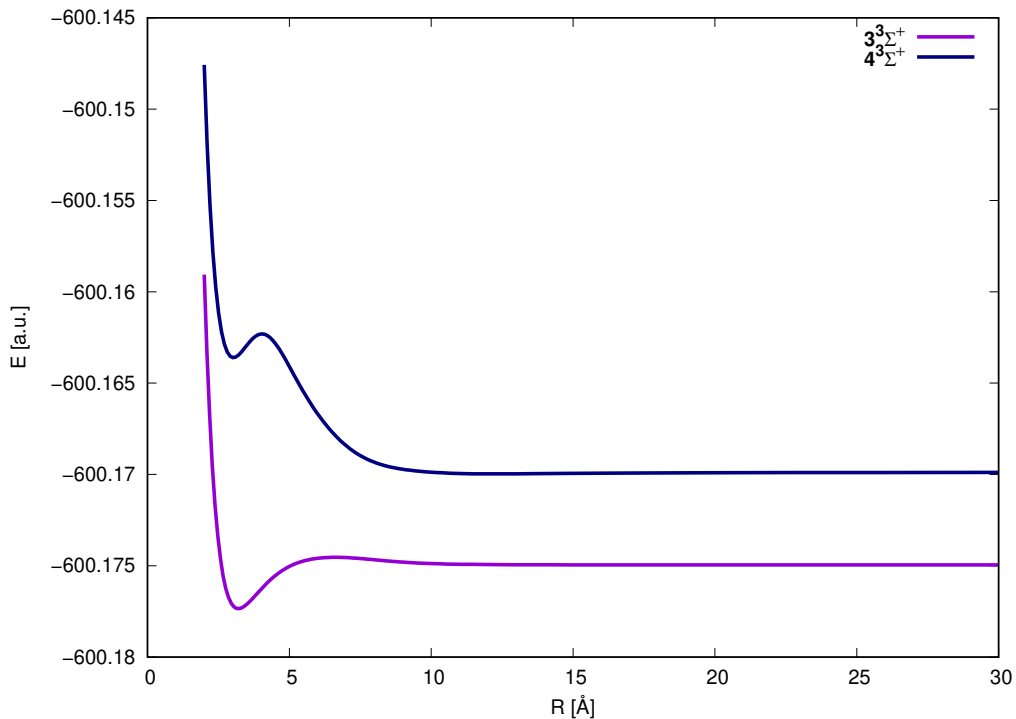
Rysunek 7: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki KH dla stanów wzbudzonych dysocjujących na: $K(3d) + H(1s)$ (IH-FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+)

Na Rys. 8, przedstawiającym krzywe energii potencjalnej dla stanów $3^1\Sigma^+$ i $4^1\Sigma^+$, można zauważyć, że kształtem odbiegają one znacznie od modelowej krzywej Morse'a. Niestandardowy kształt krzywych wynika z działania zasady *avoided crossing*. Reguła ta zabrania przecinania się stanów o tej samej symetrii - w tym wypadku stanów o symetrii $^1\Sigma^+$. Dlatego w ich kształcie można zaobserwować wyraźne wypłaszczenia - krzywe zbliżają się do siebie, najpierw przy długości wiązania około 4.0 Å, a następnie oddalają się od siebie. W wyniku tego na krzywej $3^1\Sigma^+$ powstaje wypłaszczenie a następnie bardzo głębokie minimum. Krzywe ponownie zbliżają się do siebie, przy długości wiązania wynoszącej około 14 Å, przez co na krzywej $4^1\Sigma^+$ powstaje drugie, płytkie minimum.



Rysunek 8: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki KH dla stanów wzbudzonych $3^1\Sigma^+$ oraz $4^1\Sigma^+$ (IH-FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+)

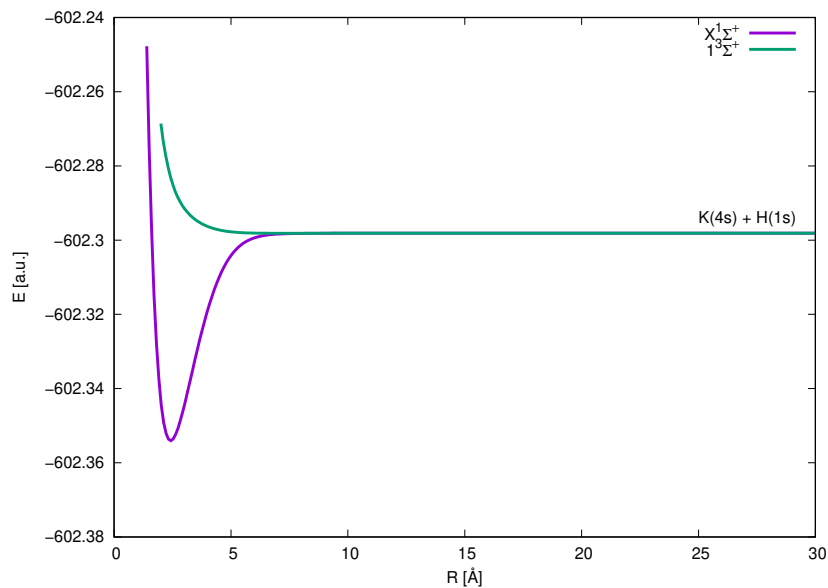
W przypadku stanów $3^3\Sigma^+$ oraz $4^3\Sigma^+$ (Rys. 9) działanie reguły zabraniającej przecinania się krzywych o tej samej symetrii (tutaj $^3\Sigma^+$) jest także zauważalne. Krzywe zbliżają się - dzieje się to przy długości wiązania około 4 Å, wtedy powstaje minimum na obu krzywych. Ta, która opisuje stan $4^3\Sigma^+$ przyjmuje skomplikowany kształt. Stan ten posiada barierę potencjału dla $R=4.200$ Å. Jej wysokość ma wartość 946 cm^{-1} względem lokalnego minimum, występującego przy $R=2.834$ Å. W granicy dysocjacji osiąga wartość 1088 cm^{-1} poniżej wspomnianego minimum (patrz Rys. 9).



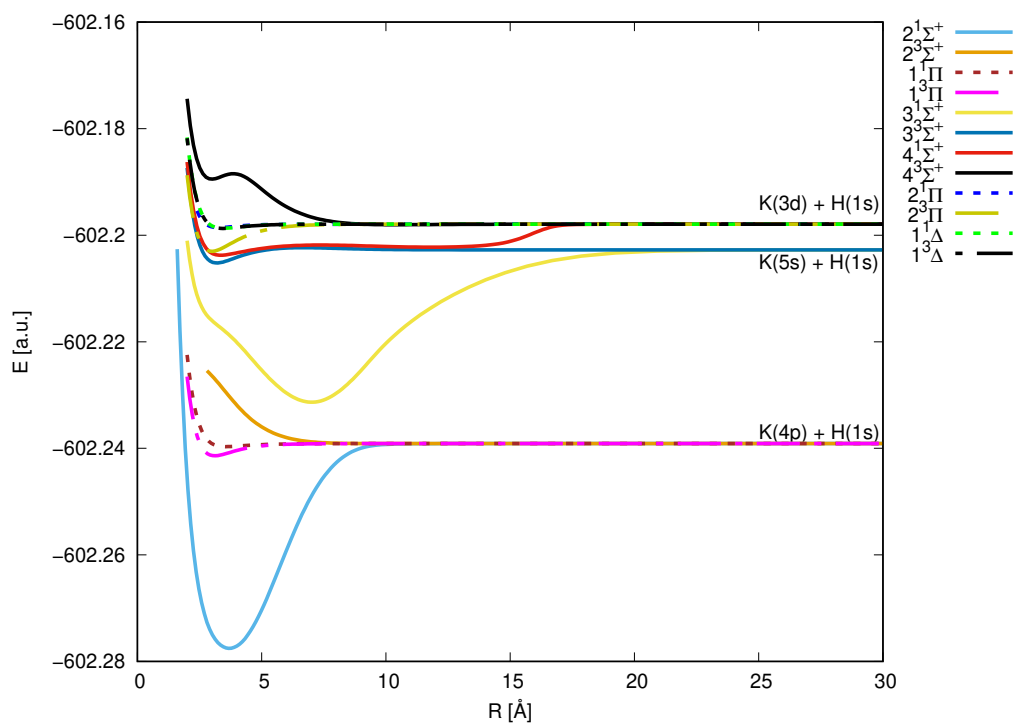
Rysunek 9: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki KH dla stanów wzbudzonych $3^3\Sigma^+$ oraz $4^3\Sigma^+$ (IH-FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+)

Dla cząsteczki KH nietypowe kształty krzywych energii potencjalnej, wynikające z reguły *avoided crossing*, zostały również zauważone w pracach [10, 148].

Na Rys. 10 i 11 zaprezentowano krzywe energii potencjalnej z poprawką relatywistyczną IOTC (FS-CCSD IOTC) w bazie Sapporo (SPKRAQZP). Krzywe te nie odbiegają swoim kształtem od tych wyznaczonych na podstawie metody FS-CCSD (2,0) w bazie unANO-RCC+, cechując się poprawnym kształtem oraz prawidłową asymptotyką.



Rysunek 10: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki KH dla stanu podstawowego i stanu wzbudzonego dysocjujących na $K(4s) + H(1s)$ (IH-FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP)



Rysunek 11: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki KH dla stanów wzbudzonych dysocjujących na: $K(4p) + H(1s)$, $K(5s) + H(1s)$, $K(3d) + H(1s)$ (IH-FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP)

Przedstawione powyżej krzywe reprezentują 14 stanów elektronowych, w tym cztery stany o symetrii Π i dwa stany o symetrii Δ , co uwzględniając degenerację, odpowiada 20 funkcjom falowym. Dwie spośród nich, ($X^1\Sigma^+$ oraz $2^1\Sigma^+$), udało się skonfrontować z eksperymentem, uzyskując bardzo dobrą zgodność. Dwa stany wzbudzone, $1^3\Sigma^+$ oraz $2^3\Sigma^+$, mają charakter niewiążący, chociaż pierwszy z nich wykazuje niewielkie minimum, około 4 cm^{-1} , natomiast drugi jest wyraźnie repulsywny. Większość krzywych przyjmuje klasyczną postać krzywej Morse'a, z dobrze wykształconą studnią potencjału. Charakterystyczne podwójne minimum obserwujemy dla stanu $4^1\Sigma^+$, jedno, głębsze przy długości około 3 \AA i drugie, płytsze w okolicach 13.6 \AA . Przedstawione krzywe są podstawą do wyznaczenia stałych spektroskopowych, o których będzie mowa w następnym podrozdziale.

3.1.2 Stałe spektroskopowe

W poniższych tabelach (Tab. 4-5) zaprezentowano wybrane stałe spektroskopowe dla cząsteczki KH obliczone w niniejszej pracy oraz stałe dostępne w literaturze. Wartości stałych otrzymane metodą FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ skorygowano przez dodanie poprawek relatywistycznych uzyskanych metodą IOTC w obliczeniach przy użyciu bazy Sapporo, z dostępnymi danymi teoretycznymi i eksperymentalnymi.

W większości teoretycznych i eksperymentalnych prac autorzy skupili się głównie na stanie podstawowym i na niżej leżących stanach wzbudzonych. W przypadku stanów wyżej leżących obliczenia z korelacją wszystkich elektronów metodą stricte *ab initio* zostały przeprowadzone po raz pierwszy w ramach niniejszej pracy (Tab. 5).

Tabela 4. Stałe spektroskopowe dla stanu podstawowego cząsteczki KH .

| Sym. | R_e (Å) | D_e (cm^{-1}) | ω_e (cm^{-1}) | $\omega_e x_e$ (cm^{-1}) | Metoda |
|-----------------|--------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|--|
| $K(4s) + H(1s)$ | | | | | |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.276 | 14316.80 | 965.55 | 14.11 | FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ [149] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.273 | 14410.40 | 955.30 | 13.26 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.270 | 14376.01 | 958.15 | 13.36 | FS-CCSD(2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $X^1\Sigma^+$ | -0.003 | -34.39 | 2.85 | 0.10 | $\Delta IOTC_{FS-CCSD(2,0)}$ [149] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.273 | 14282.41 | 968.40 | 14.21 | FS-CCSD (2,0) + $\Delta IOTC_{FS-CCSD(2,0)}/unANO-RCC+$ [149] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.253 | - | 978.34 | 14.22 | CCSD (RHF)/unANO-RCC+ |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.253 | - | 948.67 | 29.42 | CCSD (RHF)/SPK-AQZP |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.250 | - | 921.72 | 24.35 | CCSD (RHF) IOTC/SPKRAQZP |
| $X^1\Sigma^+$ | -0.003 | - | -26.95 | -5.07 | $\Delta IOTC_{CCSD\ RHF}$ |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.253 | 14656.87 | 977.89 | 14.12 | CCSD (UHF)/unANO-RCC+ |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.252 | 14694.19 | 969.85 | 13.24 | CCSD (ROHF)/SPK-AQZP |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.248 | 14659.33 | 971.66 | 13.21 | CCSD (ROHF) IOTC/SPKRAQZP |
| $X^1\Sigma^+$ | -0.004 | -34.86 | 1.81 | -0.03 | $\Delta IOTC_{CCSD\ ROHF}$ |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.247 | - | 981.29 | 14.37 | CCSDT-3 (RHF)/unANO-RCC+ |

Tabela 4. Stałe spektroskopowe dla stanu podstawowego cząsteczki KH - cd.

| Sym. | R_e (Å) | D_e (cm^{-1}) | ω_e (cm^{-1}) | $\omega_e x_e$ (cm^{-1}) | Metoda |
|---------------|--------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---|
| $X^1\Sigma^+$ | 2.242 | 14550 ± 300 | 985.24 ± 0.40 | 14.92 ± 0.20 | Eksperyment [9] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.24 | 13147 | 985.38 | 15.08 | Eksperyment [11] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.242 | 15300 | 983.6 | 14.32 | Eksperyment [12] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.38 | 12663 | 807 | - | CIPSI pseudopot. (tylko walencyjne) [13] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.26 | 12824 | 1020 | - | CIPSI pseudopot. (oddziaływanie rdzeń-elektron walencyjny) [13] (z poprawką korelacyjną - 1 wyznacznik) |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.27 | 12905 | 994 | - | CIPSI pseudopot. (oddziaływanie rdzeń-elektron walencyjny) [13] (z poprawką korelacyjną - 103 wyznaczniki) |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.27 | 12900.0 | - | - | CIPSI pseudopot. [14] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.24 | - | - | - | TDHF pseudopot. [15] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.58 | 8025.0 | - | - | pseudopot. [16], [17] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.24 | 14490.0 | 985.7 | 14.6 | MCSCF pseudopot. [18] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.27 | 13550.0 | 954 | - | CISD pseudopot. [19] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.15 | 14990.2 | 979.44 | - | CIPSI pseudopot. [10] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.06 | 11600.0 | - | - | pseudopot. [20] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.244 | - | 989 | 12.87 | T-Rittner pseudopot. [21] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.397 | 14437 | 913 | - | coupled-pair formalism [24] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.265 | 13953 | - | - | IDDCI [22] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.265 | 15808 | 987.3 | 14.79 | IDDCI+MP2 [22] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.283 | 12080.5 | 926.8 | - | CCSD(T) ROHF/wCVDZ-DK [23] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.243 | 14137.1 | 988.4 | - | CCSD(T) ROHF/wCVTZ-DK [23] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.242 | 14542.8 | 985.1 | - | CCSD(T) ROHF/wCVQZ-DK [23] |

Dla stanu podstawowego stałe spektroskopowe obliczone w niniejszej pracy (patrz Tab. 4) przy użyciu schematu FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ wraz z dodaną poprawką IOTC są bliskie wartościom eksperymentalnym przytoczonym w pracy [9]. Wartość R_e różni się o 0.03 Å od wartości eksperymentalnej [9]. Wartości częstości harmonicznej i głębokość studni potencjału różnią się kolejno o około 17 cm^{-1} i 268 cm^{-1} od wartości z pracy [9]. Mimo, iż krzywe energii potencjalnej dla stanu podstawowego wyznaczone standardowymi metodami sprzężonych klasterów, tak dla funkcji RHF jak i UHF, są niepoprawne (Rys. 2), niektóre stałe spektroskopowe, odnoszące się do odległości międzyatomowych bliskich położenia równowagi, udało się wyznaczyć i zostały one zamieszczone w Tabeli 4. Są tam m.in. wartości równowagowej długości wiązania i częstości harmonicznej uzyskane metodą CCSD dla funkcji RHF, UHF oraz ROHF. Najbliższe wartości doświadczalnej są wyniki uzyskane metodą CCSDT-3, uwzględniającą wzbudzenia potrójne. Zauważmy, że poprawka relatywistyczna w przypadku standardowych metod CC jest bardzo bliska tej, obliczonej dla metody wieloreferencyjnej.

W pracach teoretycznych w większości przypadków w obliczeniach autorzy posłużyli się me-

tołą efektywnych potencjałów. Taki zabieg umożliwia zredukowanie liczby elektronów w układzie do dwóch (walencyjnych), natomiast pozostałe elektrony (powłoki wewnętrzne) są zastępowane odpowiednio dobrane pseudopotencjałami. Praca [18] z zastosowaniem empirycznych pseudopotencjałów [150] i metody MCSCF (Multi-Configuration Self-Consistent Field) [151] przedstawia wartości teoretyczne dla stanu $X^1\Sigma^+$ w dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi [9]. Wartość D_e jest niższa o około 60 cm^{-1} , wartości R_e , ω_e i $\omega_e x_e$ różnią się jedynie o odpowiednio: 0.002 \AA , 0.46 cm^{-1} i 0.32 cm^{-1} . Wyniki z tej pracy teoretycznej są tym samym najbardziej zbliżone do wyników otrzymanych przy użyciu metody FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ z uwzględnieniem efektów relatywistycznych (Tab. 4).

W pracy Ross i współpracowników [10] opisano 15 stanów przy użyciu nieempirycznych pseudopotencjałów i metody CIPSI (Perturbatively Selected Configuration Interaction Scheme) [152]. Wartości D_e i ω_e dla stanu $X^1\Sigma^+$ pozostają w dobrej zgodności z eksperymentem [9] (różnią się kolejno o około 440 cm^{-1} i 6 cm^{-1}), a wartość równowagowej długości wiązania jest niższa o około 0.1 \AA . Kolejne trzy prace teoretyczne [13, 14, 17], również wykorzystujące metodę pseudopotencjałową, podają dużo niższe wartości D_e w porównaniu z wynikami eksperymentalnymi. W publikacjach autorstwa G. H. Jeunga i innych [13, 14] zaprezentowano obliczenia wykonane metodą wariacyjną w połączeniu z rachunkiem zaburzeń (skorzystano z algorytmu CIPSI).

W pracy [15] przy użyciu metody efektywnych potencjałów i metody Hartree-Focka zależnej od czasu (TDHF - Time Dependent Hartree-Fock) [153] obliczono energię przejść elektronowych pomiędzy stanem podstawowym a stanem wzbudzonym $2^1\Sigma^+$ i siłą oscylatora. Na tej podstawie autorzy pracy przeglądowej [4] obliczyli wartość równowagowej długości wiązania dla stanu podstawowego, która wyniosła 2.24 \AA i pozostaje w bardzo dobrej zgodności z wartościami otrzymanymi w pracach eksperymentalnych.

Obliczenia stricte *ab initio* [22] pozwoliły na uzyskanie wartości R_e i ω_e dla stanu podstawowego zbliżonych do eksperymentu [9], różnice wynoszą kolejno 0.023 \AA i 2 cm^{-1} , jednak wartość D_e jest zbyt duża - o więcej niż 1200 cm^{-1} . Warto wspomnieć, że w pracy tej autorzy zastosowali dwa podejścia - metodę IDDCI (Iterative Difference Dedicated CI) [154] oraz metodę IDDCI z poprawką MP2 (Moeller-Plesset - drugi rząd).

Autorzy pracy [23] z 2017 roku opracowali nowy zestaw baz funkcyjnych dla wodoru potasu i obliczyli wybrane stałe spektroskopowe dla stanu podstawowego metodą CCSD(T) ROHF, najpierw przy użyciu pseudopotencjałów, a następnie z korelacją wszystkich elektronów, korzystając również z metody CCSD(T), ale z uwzględnieniem efektów relatywistycznych (metoda Douglasa-Krolla). W bazie cc-pwCVQZ otrzymano wartości bardzo zbliżone do danych eksperymentalnych. Wartość R_e jest dokładnie taka sama jak wartość zaczerpnięta z pracy eksperymentalnej [9], a wartości D_e i ω_e

są, odpowiednio, niższe o około 7 cm^{-1} i 0.14 cm^{-1} .

Praca [19] przedstawia wyniki uzyskane przy zastosowaniu efektywnych potencjałów i metody funkcjonałów gęstości z przybliżeniem LSDA (local spin-density approximation) [155] oraz CISD (CI Singles and Doubles) [156]. Prace teoretyczne [20,21] również opisują rezultaty otrzymane z użyciem pseudopotencjałów. Trzy wspomniane wyżej prace teoretyczne [19–21] podają wartości R_e oraz ω_e dla stanu podstawowego zbliżone do wartości eksperymentalnej [9] - R_e różni się kolejno o 0.028 \AA , 0.182 \AA , 0.002 \AA . Wartość ω_e jest niższa od wartości eksperymentalnej o około 31 cm^{-1} [19] i o około 4 cm^{-1} [21]. Natomiast wartość D_e jest niższa od wartości eksperymentalnej [9] o około 1000 cm^{-1} [19] (w porównaniu z eksperymentem [11] różnica wynosi 403 cm^{-1}), wartość D_e z pracy [20] jest znacząco niższa od wartości zaczerpniętych z dostępnych prac eksperymentalnych.

Tabela 5. Stałe spektroskopowe dla stanów wzbudzonych cząsteczki KH .

| Sym. | R_e (\AA) | D_e (cm^{-1}) | ω_e (cm^{-1}) | $\omega_e x_e$ (cm^{-1}) | T_e (cm^{-1}) | Metoda |
|-----------------|---------------------------|-------------------------------|------------------------------------|--|-------------------------------|---|
| $K(4s) + H(1s)$ | | | | | | |
| $1^3\Sigma^+$ | 6.954 | 4.34 | - | - | 14312.50 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ [149] |
| $1^3\Sigma^+$ | 6.739 | 6.88 | - | - | 14403.53 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $1^3\Sigma^+$ | 6.730 | 6.94 | - | - | 14369.07 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $1^3\Sigma^+$ | -0.009 | 0.06 | - | - | -34.36 | Δ IOTC [149] |
| $1^3\Sigma^+$ | 6.945 | 4.40 | - | - | 14278.04 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ [149] |
| $1^3\Sigma^+$ | 6.35 | 22.0 | - | - | - | MCSCF pseudopot. [18] |
| $1^3\Sigma^+$ | 5.44 | 465.4 | 40.158 | - | 14524.84 | CIPSI pseudopot. [10] |
| $1^3\Sigma^+$ | Repulsywny | | | | | CIPSI pseudopot. [13] |
| $1^3\Sigma^+$ | Repulsywny | | | | | pseudopot. [17] |
| $K(4p) + H(1s)$ | | | | | | |
| $2^1\Sigma^+$ | 3.766 | 8728.70 | 232.46 | -4.43 | 18523.61 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ [149] |
| $2^1\Sigma^+$ | 3.832 | 8696.49 | 231.61 | -4.26 | 18533.84 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $2^1\Sigma^+$ | 3.817 | 8766.75 | 234.32 | -4.23 | 18565.18 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $2^1\Sigma^+$ | -0.015 | 70.26 | 2.71 | 0.03 | 31.34 | Δ IOTC [149] |
| $2^1\Sigma^+$ | 3.751 | 8798.96 | 235.17 | -4.40 | 18554.95 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ [149] |
| $2^1\Sigma^+$ | 3.68 | 9517.3 | 228.2 | -5.7 | 19052.8 | Eksperyment [12] |
| $2^1\Sigma^+$ | 3.98 | 7742.9 | 255 | - | 16300 | CIPSI pseudopot. (tylko walencyjne) [13] |
| $2^1\Sigma^+$ | 3.80 | 8710.8 | 288 | - | 17400 | CIPSI pseudopot. (oddziaływanie rdzeń-elektron walencyjny) [13] |
| $2^1\Sigma^+$ | 3.97 | 9210.0 | - | - | - | pseudopot. [16, 17] |
| $2^1\Sigma^+$ | 3.66 | 8859.6 | 225.81 | - | 19144.75 | CIPSI pseudopot. [10] |
| $2^1\Sigma^+$ | 3.675 | 8710.8 | - | - | 18309 | IDDCI [22] |
| $2^1\Sigma^+$ | 3.675 | 9598 | 245.90 | - | 19115 | IDDCI+MP2 [22] |
| $2^3\Sigma^+$ | Repulsywny | | | | | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ [149] |
| $2^3\Sigma^+$ | Repulsywny | | | | | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $2^3\Sigma^+$ | Repulsywny | | | | | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $2^3\Sigma^+$ | Repulsywny | | | | | CIPSI pseudopot. [10] |

Tabela 5. Stałe spektroskopowe dla stanów wzbudzonych cząsteczki KH - cd.

| Sym. | R_e (Å) | D_e (cm^{-1}) | ω_e (cm^{-1}) | $\omega_e x_e$ (cm^{-1}) | T_e (cm^{-1}) | Metoda |
|-----------------------|--------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------|--|
| $1^3\Pi$ | 2.850 | 678.4 | 311.75 | 36.53 | 26573.85 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ [149] |
| $1^1\Pi$ | 3.136 | 184.7 | 145.86 | 30.67 | 27067.64 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ [149] |
| $1^1\Pi$ | 3.095 | 202.77 | 150.39 | 30.16 | 27027.56 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $1^1\Pi$ | 3.087 | 207.04 | 153.13 | 30.54 | 27124.89 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $1^1\Pi$ | -0.008 | 4.27 | 2.74 | 0.38 | 97.33 | Δ IOTC [149] |
| $1^1\Pi$ | 3.128 | 188.97 | 148.60 | 31.05 | 27164.97 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ [149] |
| $1^1\Pi$ | 3.14 | 293.1 | 155.31 | - | 27711.27 | CIPSI pseudopot. [10] |
| $1^3\Pi$ | 2.839 | 703.45 | 317.19 | 36.67 | 26526.88 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $1^3\Pi$ | 2.834 | 711.54 | 312.35 | 34.71 | 26620.45 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $1^3\Pi$ | -0.005 | 8.09 | -4.84 | -1.96 | 93.57 | Δ IOTC [149] |
| $1^3\Pi$ | 2.845 | 686.49 | 306.91 | 34.57 | 26667.42 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ [149] |
| $1^3\Pi$ | 2.78 | 854.8 | 317.42 | - | 27149.60 | CIPSI pseudopot. [10] |
| $K(5s) + H(1s)$ | | | | | | |
| $3^1\Sigma^+$ | 7.145 | 6490.80 | 171.46 | 0.73 | 28745.45 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ [149] |
| $3^1\Sigma^+$ | 7.140 | 6520.19 | 173.44 | 1.04 | 28713.97 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $3^1\Sigma^+$ | 7.138 | 6490.70 | 172.96 | 0.97 | 28815.11 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $3^1\Sigma^+$ | -0.002 | -29.49 | -0.48 | -0.07 | 101.14 | Δ IOTC [149] |
| $3^1\Sigma^+$ | 7.143 | 6461.31 | 170.98 | 0.66 | 28846.59 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ [149] |
| $3^3\Sigma^+$ | 2.944 | 748.8 | 272.18 | 34.38 | 34487.42 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ [149] |
| $3^3\Sigma^+$ | 2.939 | 756.26 | 302.18 | 26.05 | 34477.91 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $3^3\Sigma^+$ | 2.933 | 764.24 | 315.08 | 27.73 | 34541.76 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $3^3\Sigma^+$ | -0.006 | 7.98 | 12.90 | 1.68 | 63.85 | Δ IOTC [149] |
| $3^3\Sigma^+$ | 2.938 | 756.78 | 285.08 | 36.06 | 34551.27 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ [149] |
| $3^3\Sigma^+$ | 2.91 | 953.6 | 301.87 | - | 35063.54 | CIPSI pseudopot. [10] |
| $K(3d) + H(1s)$ | | | | | | |
| $4^1\Sigma^+$ I min. | 3.035 | 1457.50 | 212.47 | 19.80 | 34893.80 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| $4^1\Sigma^+$ I min. | 3.008 | 1374.17 | 211.02 | 19.59 | 34872.82 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $4^1\Sigma^+$ I min. | 3.001 | 1428.61 | 215.40 | 19.96 | 34939.45 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $4^1\Sigma^+$ I min. | 0.007 | -54.44 | 4.38 | 0.37 | -66.63 | Δ IOTC |
| $4^1\Sigma^+$ I min. | 3.042 | 1403.06 | 216.85 | 20.17 | 34827.17 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $4^1\Sigma^+$ I min. | 2.99 | 1023.7 | 235.68 | - | 35502.21 | CIPSI pseudopot. [10] |
| $4^1\Sigma^+$ II min. | 13.673 | 1082.51 | 29.90 | 0.08 | 35268.78 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| $4^1\Sigma^+$ II min. | 13.520 | 971.30 | 31.75 | -0.43 | 35275.69 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $4^1\Sigma^+$ II min. | 13.456 | 1019.60 | 31.47 | -0.52 | 35268.78 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $4^1\Sigma^+$ II min. | -0.064 | 48.30 | -0.25 | -0.09 | -6.91 | Δ IOTC |
| $4^1\Sigma^+$ II min. | 13.609 | 1130.81 | 29.65 | -0.01 | 35261.87 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |

Tabela 5. Stałe spektroskopowe dla stanów wzbudzonych cząsteczki KH - cd.

| Sym. | R_e (Å) | D_e (cm^{-1}) | ω_e (cm^{-1}) | $\omega_e x_e$ (cm^{-1}) | T_e (cm^{-1}) | Metoda |
|-----------------|--------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------|--|
| $K(3d) + H(1s)$ | | | | | | |
| $4^3\Sigma^+$ | 2.834 | -1088.35 | 367.21 | 19.78 | 37439.64 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| $4^3\Sigma^+$ | 2.804 | -1580.15 | 385.19 | 23.61 | 37827.15 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $4^3\Sigma^+$ | 2.800 | -1553.57 | 386.51 | 23.70 | 37921.70 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $4^3\Sigma^+$ | -0.004 | 26.58 | 1.32 | 0.09 | 95.34 | Δ IOTC |
| $4^3\Sigma^+$ | 2.830 | -1061.77 | 368.53 | 19.87 | 37534.98 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $4^3\Sigma^+$ | 2.77 | - | 355.80 | - | 37846.63 | CIPSI pseudopot. [10] |
| $2^1\Pi$ | 3.000 | 347.70 | 271.63 | 56.90 | 36003.58 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| $2^1\Pi$ | 3.036 | 208.64 | 194.96 | 45.89 | 36038.39 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $2^1\Pi$ | 3.028 | 219.94 | 199.09 | 46.44 | 36153.15 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $2^1\Pi$ | -0.008 | 11.30 | 4.13 | 0.55 | 114.76 | Δ IOTC |
| $2^1\Pi$ | 2.992 | 359.00 | 275.76 | 57.45 | 36118.34 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $2^1\Pi$ | 3.02 | 285.3 | 216.18 | - | 36240.58 | CIPSI pseudopot. [10] |
| $2^3\Pi$ | 2.786 | 1395.20 | 356.72 | 23.78 | 34956.04 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| $2^3\Pi$ | 2.792 | 1381.20 | 352.89 | 23.27 | 34865.83 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $2^3\Pi$ | 2.788 | 1388.91 | 350.27 | 22.65 | 34979.23 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $2^3\Pi$ | -0.004 | 7.71 | -2.62 | -0.62 | 113.40 | Δ IOTC |
| $2^3\Pi$ | 2.782 | 1402.91 | 354.10 | 23.16 | 35069.44 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $2^3\Pi$ | 2.71 | 1412.9 | 366.92 | - | 35113.01 | CIPSI pseudopot. [10] |
| $1^1\Delta$ | 3.062 | 260.59 | 203.74 | 40.09 | 36090.70 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| $1^1\Delta$ | 3.042 | 266.70 | 195.99 | 36.83 | 35980.33 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $1^1\Delta$ | 3.034 | 272.97 | 198.02 | 36.75 | 36095.13 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $1^1\Delta$ | -0.008 | 6.27 | 2.03 | -0.08 | 114.80 | Δ IOTC |
| $1^1\Delta$ | 3.054 | 266.86 | 209.77 | 40.01 | 36090.62 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $1^3\Delta$ | 3.053 | 269.88 | 211.33 | 41.46 | 36081.41 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| $1^3\Delta$ | 3.032 | 278.59 | 197.55 | 35.34 | 35968.44 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $1^3\Delta$ | 3.024 | 284.96 | 202.89 | 36.94 | 36083.13 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $1^3\Delta$ | -0.008 | 6.37 | 5.34 | 1.60 | 114.69 | Δ IOTC |
| $1^3\Delta$ | 3.045 | 276.26 | 216.67 | 43.06 | 36196.10 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $1^3\Delta$ | 3.03 | 380.2 | 226.34 | - | 36145.65 | CIPSI pseudopot. [10] |

Pierwszy i drugi wzbudzony stan trypletowy (patrz Tab. 5), czyli $1^3\Sigma^+$ oraz $2^3\Sigma^+$, posiadają bardzo płytkie minima, pierwszy z nich został w dwóch pracach uznany za repulsywny [13, 17], w kolejnych dwóch publikacjach [10, 18] stwierdzono bardzo płytkie minimum. W niniejszej pracy wartość R_e dla pierwszego stanu wzbudzonego wynosi 6.945 Å przy głębokości studni potencjału równej około 4 cm^{-1} . Natomiast stan $2^3\Sigma^+$ został określony w Tab. 5 jako repulsywny, ponieważ minimum obserwowane na krzywej energii potencjalnej dla R około 10 Å jest raczej wypłaszczeniem tejże krzywej. Autorzy pracy [10] także uznali ten stan za repulsywny.

Dane eksperymentalne są dostępne dla stanu wzbudzonego singletowego $2^1\Sigma^+$ [12]. Wartość równowagowej długości wiązania otrzymana w niniejszej pracy różni się dla tego stanu o 0.071 Å w porównaniu z eksperymentem [12], natomiast wartości D_e , częstości harmonicznej i adiabatycznej energii wzbudzenia kolejno o: 718.34 cm^{-1} , 6.97 cm^{-1} , 497.85 cm^{-1} . Generalnie dane teoretyczne R_e i ω_e z pracy [13] są zbliżone do eksperymentu [12], natomiast wartość D_e jest niższa o około 806 cm^{-1} . To samo dotyczy wartości zaczerpniętych z pracy [22] (z poprawką MP2).

Wartości stałych spektroskopowych otrzymanych w ramach niniejszych badań dla pozostałych stanów wzbudzonych mogą być porównane z pracą teoretyczną [10]. Dla stanów o symetrii $3^3\Sigma^+$, $4^3\Sigma^+$, $1^1\Pi$, $1^3\Pi$, $2^1\Pi$ i $2^3\Pi$ różnice dla wartości D_e i T_e odpowiednio nie są większe niż około 200 cm^{-1} i 675 cm^{-1} .

Dla pozostałych stanów wzbudzonych nie ma dostępnych zarówno danych eksperymentalnych jak i teoretycznych. Na podstawie dobrej zgodności wartości stałych spektroskopowych z danymi eksperymentalnymi dla opisanych w literaturze stanów można wartości obliczone przy użyciu metody FS-CCSD (2,0) traktować jako dane referencyjne.

W Tabeli 6 przedstawiono wartości energii poziomów wibracyjnych dla stanu podstawowego cząsteczki KH (właściwie w tabeli zawarte są wartości odstępów energetycznych pomiędzy kolejnymi poziomami).

Tabela 6. Odstępy między poziomami wibracyjnymi ($E_v - E_{v-1}$ (cm^{-1})) dla cząsteczki KH dla stanu podstawowego.

| v | $E_v - E_{v-1}$ | Δ | Metoda |
|-----|-----------------|--------------------|--------------------------|
| 0 | 950.6 | $-5.4^a, -5.3^b$ | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 0 | 944.9 | $-11.1^a, -11^b$ | Teoria [24] |
| 0 | 956.0 | | Eksp. [11] |
| 0 | 955.9 | | Eksp. [8] |
| 1 | 921.3 | $-4.6^a, -4.8^b$ | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 1 | 915.2 | $-10.7^a, -10.9^b$ | Teoria [24] |
| 1 | 925.9 | | Eksp. [11] |
| 1 | 926.1 | | Eksp. [8] |
| 2 | 892.5 | $-4.8^a, -4.4^b$ | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 2 | 886.0 | $-11.3^a, -10.9^b$ | Teoria [24] |
| 2 | 897.3 | | Eksp. [11] |
| 2 | 896.9 | | Eksp. [8] |
| 3 | 864.1 | $-4.8^a, -4.2^b$ | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 3 | 857.6 | $-11.3^a, -10.7^b$ | Teoria [24] |
| 3 | 868.9 | | Eksp. [11] |
| 3 | 868.3 | | Eksp. [8] |
| 4 | 836.5 | $-4^a, -3.2^b$ | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 4 | 829.3 | $-11.2^a, -10.9^b$ | Teoria [24] |
| 4 | 840.5 | | Eksp. [11] |
| 4 | 840.2 | | Eksp. [8] |
| 5 | 809.5 | $-4.2^a, -3^b$ | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 5 | 801.5 | $-12.2^a, -11^b$ | Teoria [24] |
| 5 | 813.7 | | Eksp. [11] |
| 5 | 812.5 | | Eksp. [8] |
| 6 | 782.9 | $-4.4^a, -2.4^b$ | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 6 | 774.5 | $-12.8^a, -10.8^b$ | Teoria [24] |
| 6 | 787.3 | | Eksp. [11] |
| 6 | 785.3 | | Eksp. [8] |

Tabela 6. Odstępy między poziomami wibracyjnymi ($E_v - E_{v-1}$ (cm^{-1})) dla cząsteczki KH dla stanu podstawowego - cd.

| v | $E_v - E_{v-1}$ | Δ | Metoda |
|------------------|-----------------|--------------------|--------------------------|
| 7 | 756.9 | $-1.1^a, -1.6^b$ | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 7 | 747.5 | $-8.3^a, -11^b$ | Teoria [24] |
| 7 | 755.8 | | Eksp. [11] |
| 7 | 758.5 | | Eksp. [8] |
| 8 | 731.2 | $-1^a, -0.5^b$ | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 8 | 720.9 | $-11.3^a, -10.8^b$ | Teoria [24] |
| 8 | 732.2 | | Eksp. [11] |
| 8 | 731.7 | | Eksp. [8] |
| 9 | 705.9 | $2.8^a, 0.8^b$ | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 9 | 703.1 | | Eksp. [11] |
| 9 | 705.1 | | Eksp. [8] |
| 10 | 680.8 | $0^a, 2.4^b$ | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 10 | 680.8 | | Eksp. [11] |
| 10 | 678.4 | | Eksp. [8] |
| 11 | 655.8 | $6.0^a, 4.5^b$ | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 11 | 649.8 | | Eksp. [11] |
| 11 | 651.3 | | Eksp. [8] |
| 12 | 630.6 | $7.4^a, 7^b$ | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 12 | 623.2 | | Eksp. [11] |
| 12 | 623.6 | | Eksp. [8] |
| 13 | 605.1 | $7.9^a, 10.2^b$ | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 13 | 597.2 | | Eksp. [11] |
| 13 | 594.9 | | Eksp. [8] |
| MAE ^c | | $4.5^a, 4.2^b$ | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| MAE | | $11.1^a, 10.9^b$ | Teoria [24] |

^a Δ otrzymana w porównaniu z eksperymentem [11]

^b Δ otrzymana w porównaniu z eksperymentem [8]

^c MAE z ang. Mean Absolute Error, czyli średni błąd bezwzględny

W Tabeli 6 porównano wyniki uzyskane w obliczeniach metodą FS-CCSD (2,0) w bazie unANO-RCC+ z wartościami eksperymentalnymi [8, 11] oraz dostępnymi wartościami teoretycznymi [24].

Pomiędzy wartościami otrzymanymi w niniejszej pracy a wartościami eksperymentalnymi występują niewielkie różnice, MAE (Mean Absolute Error - średni błąd bezwzględny) wynosi kolejno 4.5 cm^{-1} [11] i 4.2 cm^{-1} [8]. Wobec czego można stwierdzić, że wartości poziomów oscylacyjnych otrzymane metodą zastosowaną w niniejszej pracy dobrze odtwarzają dane eksperymentalne. Natomiast, MAE dla wartości teoretycznych zaczerpniętych z literatury [24] jest równy odpowiednio: 11.1 cm^{-1} [11] i 10.9 cm^{-1} [8].

W Tab. 7 zamieszczono wartości stałej rotacyjnej w poszczególnych stanach wibracyjnych dla cząsteczki KH dla stanu podstawowego otrzymane przy użyciu metody FS-CCSD (2,0) w bazie unANO-RCC+ oraz wartości zaczerpnięte z prac eksperymentalnych.

Tabela 7. Wartości stałej rotacyjnej B_v (cm^{-1}) w poszczególnych stanach wibracyjnych dla cząsteczki KH dla stanu podstawowego.

| v | B_v | Δ | Metoda |
|-----|-------|------------------|--------------------------|
| 0 | 3.3 | $-0.1^a, -0.1^b$ | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 0 | 3.4 | | Eksp. [11] |
| 0 | 3.4 | | Eksp. [8] |
| 1 | 3.3 | $0.0^a, 0.0^b$ | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 1 | 3.3 | | Eksp. [11] |
| 1 | 3.3 | | Eksp. [8] |
| 2 | 3.2 | $0.0^a, 0.0^b$ | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 2 | 3.2 | | Eksp. [11] |
| 2 | 3.2 | | Eksp. [8] |
| 3 | 3.1 | 0.0^a | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 3 | 3.1 | | Eksp. [11] |
| 4 | 3.0 | $0.0^a, 0.0^b$ | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 4 | 3.0 | | Eksp. [11] |
| 4 | 3.0 | | Eksp. [8] |
| 5 | 2.9 | $0.0^a, 0.0^b$ | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 5 | 3.0 | | Eksp. [11] |
| 5 | 3.0 | | Eksp. [8] |
| 6 | 2.8 | -0.1^a | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 6 | 2.9 | | Eksp. [11] |

Tabela 7. Wartości stałej rotacyjnej B_v (cm^{-1}) w poszczególnych stanach wibracyjnych dla cząsteczki KH dla stanu podstawowego - cd.

| v | B_v | Δ | Metoda |
|-----|-------|----------------|--------------------------|
| 7 | 2.8 | $0.0^a, 0.0^b$ | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 7 | 2.8 | | Eksp. [11] |
| 7 | 2.8 | | Eksp. [8] |
| 8 | 2.7 | 0.0^a | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 8 | 2.7 | | Eksp. [11] |
| 9 | 2.6 | 0.0^a | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 9 | 2.6 | | Eksp. [11] |
| 10 | 2.6 | 0.0^a | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 10 | 2.6 | | Eksp. [11] |
| 11 | 2.5 | 0.0^a | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 11 | 2.5 | | Eksp. [11] |
| 12 | 2.4 | 0.0^a | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 12 | 2.4 | | Eksp. [11] |
| 13 | 2.3 | $0.0^a, 0.0^b$ | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 13 | 2.3 | | Eksp. [11] |
| 13 | 2.3 | | Eksp. [8] |
| 14 | 2.2 | 0.0^a | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 14 | 2.2 | | Eksp. [11] |

^a Δ otrzymana w porównaniu z eksperymentem [11]

^b Δ otrzymana w porównaniu z eksperymentem [8]

Wartości teoretyczne uzyskane w niniejszej pracy idealnie zgadzają się z wartościami eksperymentalnymi zaczerpniętymi z literatury [8, 11].

Podsumowując wyniki obliczeń przeprowadzonych dla cząsteczki KH należy podkreślić udane zastosowanie metody *ab initio* (w sensie ścisłym) dla uzyskania wartościowej charakterystyki spektroskopowej badanej struktury. Metoda FS-CCSD (2,0) pozwala na bezproblemowe wykonanie obliczeń energii układu w całym zakresie odległości międzyatomowych $K \cdots H$, dzięki możliwości stosowania metody RHF dla układu referencyjnego. Otrzymane wartości stałych spektroskopowych w dwóch przypadkach mogą być porównane z danymi doświadczalnymi (dla stanów $X^1\Sigma^+$ i $2^1\Sigma^+$) oraz z wynikami obliczeń opartych głównie na pseudopotencjałach. Większość z nich, jak wynika z Tab.4 i Tab.5, dotyczy stanu podstawowego i pierwszych dwóch stanów wzbudzonych.

3.2 Jon KH^+

Jon KH^+ jest strukturą otwartopowłokową i taki charakter ma także jeden z produktów dysocjacji:



Podobnie jak dla cząsteczki KH tak i w tym przypadku metodą dedykowaną obliczaniu energii wzbudzeń w ramach teorii sprzężonych klasterów jest metoda EE-EOM-CC lub FS-CC (1,1). Wybór tych metod powoduje jednak konieczność użycia funkcji referencyjnej UHF. Dlatego, by uniknąć przeprowadzania obliczeń na bazie funkcji UHF w ramach niniejszej pracy korzystamy ze schematu EA, startując z dwudodatniego jonu jako referencji.

Schemat EA dla jonu KH^+ :



Kroki związane z poprawnym generowaniem krzywych energii potencjalnej dla kationów wodoroków metali alkalicznych przy użyciu schematu EA:

- usuń jeden elektron z jonu KH^+
- wykonaj obliczenia SCF funkcji referencyjnej RHF
- wykonaj obliczenia CCSD i/lub CCSDT/CCSDT-3
- wyznacz elementy hamiltonianu transformowanego przez podobieństwo, \bar{H}
- wykonaj obliczenia metodą FS-CCSD (1,0) i/lub FS-CCSDT (1,0)/FS-CCSDT' (1,0).

W Tab. 8 umieszczono porównanie energii jonu KH^+ w granicy dysocjacji z energiami atomowymi w bazie unANO-RCC+, które dowodzi, że użyta metoda FS-CCSD (1,0) jest wymiarowo ekstensywna.

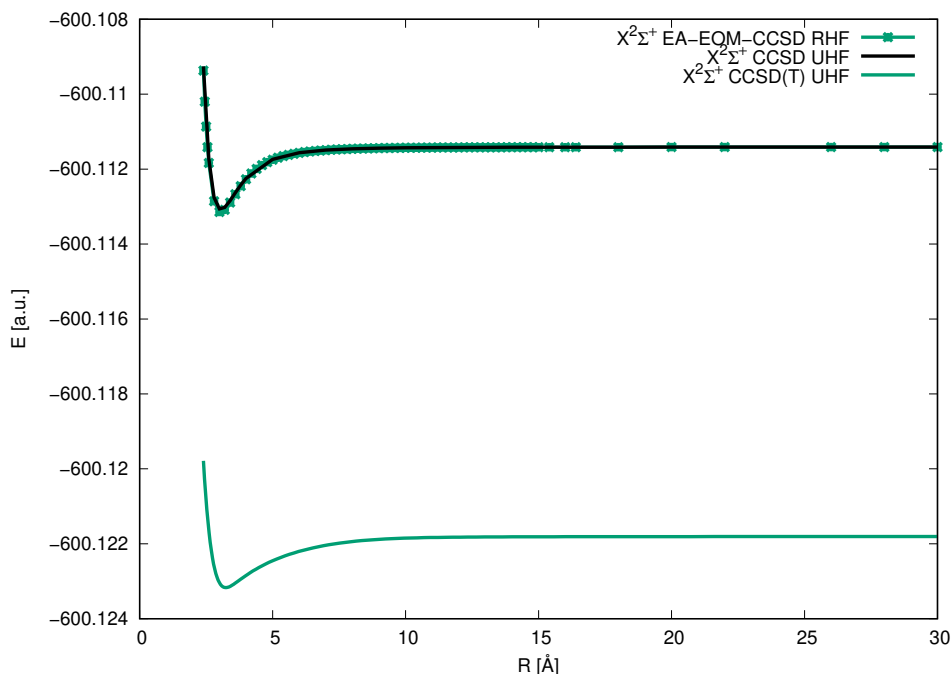
Tabela 8. Porównanie energii jonu KH^+ w granicy dysocjacji z energiami atomowymi w bazie unANO-RCC+ (a.u).

| Granica dysocjacji | K FS-CCSD (1,0) | K^+ CCSD | $K^+ + H^a$ $K + H^+$ energia | KH^+ energia $R = \infty$ (200 Å) FS-CCSD (1,0) |
|-----------------------|----------------------|---------------|-------------------------------------|---|
| $K^+ + H(1s)$ | - | -599.611427 | -600.111411 | -600.111411 |
| $K(4s) + H^+$ | -599.770286 | - | -599.770286 | -599.770286 |
| $K^+ + H(2s)$ | - | -599.611427 | -599.736410 | -599.736410 |
| $K^+ + H(2p)$ | - | -599.611427 | -599.736410 | -599.736410 |
| $K(4p) + H^+$ | -599.711347 | - | -599.711347 | -599.711347 |

^a H(1s): -0.499984 a.u.; H(2s), H(2p): -0.124983 a.u.

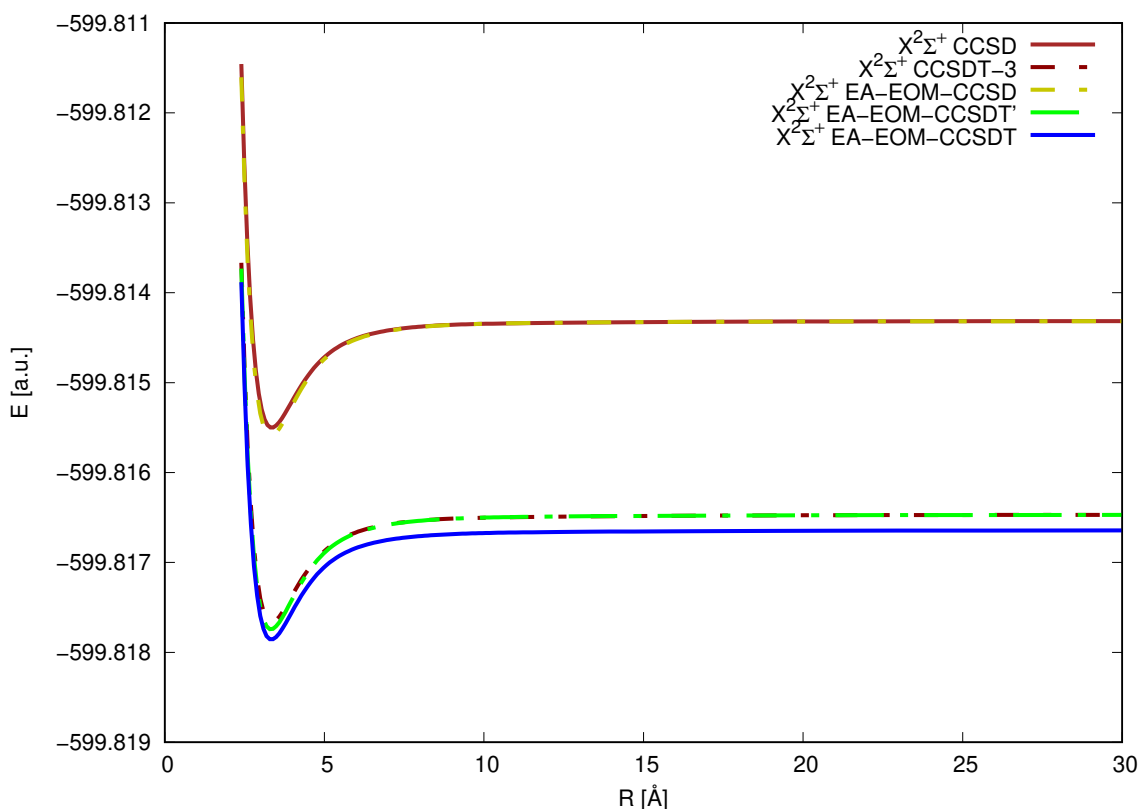
3.2.1 Krzywe energii potencjalnej

Dla stanu podstawowego wyznaczono krzywe energii potencjalnej przy użyciu metod CCSD UHF i CCSD(T) UHF w bazie unANO-RCC+ i porównano z krzywą energii potencjalnej otrzymaną przy użyciu metody FS-CCSD (1,0) dla jonu KH^{2+} i funkcji RHF w tej samej bazie. Na Rys. 12 można zauważyć, że krzywa wyznaczona na podstawie metody CCSD UHF (czarna ciągła linia) pokrywa się z krzywą otrzymaną poprzez metodę FS-CCSD (1,0) (zielona linia z kwadratowymi punktami). Jon KH^+ jest układem otwartopowłokowym, toteż opis procesu dysocjacji poprzez funkcję referencyjną UHF jest poprawny. Krzywa energii potencjalnej wyznaczona metodą CCSD(T) UHF (Rys. 12) także zachowuje się prawidłowo. Jednakże, przeprowadzenie obliczeń na bazie funkcji referencyjnej UHF wiąże się z wieloma trudnościami - problemami ze zbieżnością czy kontaminacją spinową. Użyto wielu zabiegów dodatkowych w celu uzbieźnienia energii dla większych wartości R , m.in. startowano z orbitali otrzymanych dla mniejszych wartości R w celu uzyskania zbieżności równań HF.



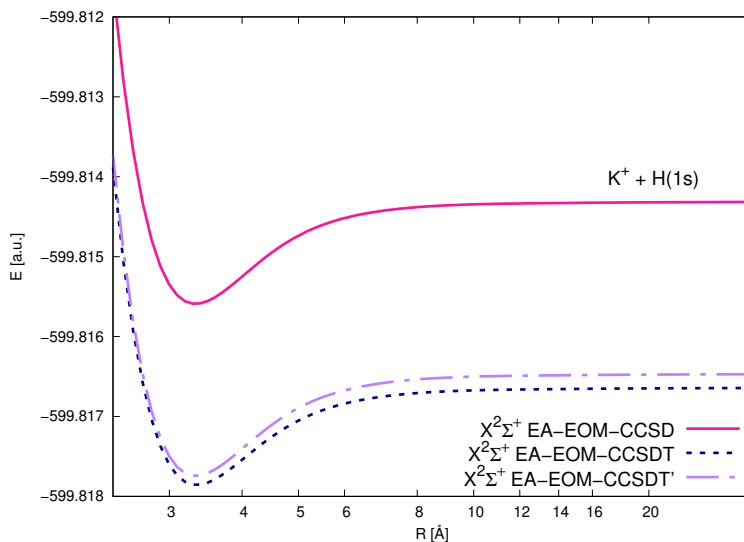
Rysunek 12: Krzywe energii potencjalnej dla jonu KH^+ dla stanu podstawowego dysocjującego na: $K^+ + H(1S)$ (CCSD, CCSD(T), FS-CCSD (1,0) (oznaczone na rys. jako EA-EOM-CCSD)/unANO-RCC+)

Na Rys. 13 przedstawiono krzywe energii potencjalnej także dla stanu podstawowego, ale w tym przypadku dołączono także wyniki obliczeń metodami uwzględniającymi efekty korelacyjne w dokładniejszy sposób, mianowicie dla modelu CCSDT i CCSDT'. Było to możliwe po zastosowaniu mniejszej bazy funkcyjnej: rozkontraktowanej bazy PBS z dodanymi funkcjami dyfuzyjnymi (unPBS+), również przetestowanej pod kątem poprawności wyników dla termów atomowych atomu potasu. Obliczenia metodą FS-CCSDT (1,0) były możliwe do wykonania jedynie przy użyciu lokalnej wersji pakietu ACES II dostępnej w grupie badawczej, w której realizowany jest doktorat [85]. Umieszczone na Rys. 13 krzywe dowodzą, że dla stanu podstawowego wyniki metod CC(UHF) i metod FS-CC (1,0)(RHF) są niemal identyczne. Należy w tym miejscu wspomnieć, że o ile wyznaczenie poprawnej krzywej energii potencjalnej standardowymi metodami CC przy użyciu funkcji referencyjnej UHF (CC(UHF)) było możliwe (mimo problemów ze zbieżnością) dla stanu podstawowego, to zupełnie inaczej wygląda sytuacja w przypadku wyznaczania analogicznych krzywych dla stanów wzbudzonych. W ramach teorii CC wyznacza się je, jak już wspomniano, głównie w oparciu o metodę EE-EOM-CC lub FS-CC (1,1), ale wykonanie obliczeń tymi metodami dla funkcji UHF, szczególnie dla wyżej leżących stanów wzbudzonych i dla odległości międzyatomowych znacznie większych niż równowagowa, jest nieosiągalne ze względu na trudności w uzbieźnieniu rozwiązań. Natomiast, przyjęcie jako stan referencyjny dwukrotnie zjonizowanego układu i zastosowanie schematu EA poprzez metodę FS-CCSD (1,0) pozwala na zastosowanie przyjaznej dla teoretyka funkcji referencyjnej RHF. Fakt, że krzywe energii potencjalnej dla stanu podstawowego otrzymane przy użyciu metody FS-CCSD (1,0) dla funkcji RHF i metody CCSD dla funkcji UHF pokrywają się ze sobą, pokazuje, że pośrednie zastosowanie powinowactwa elektronowego do wyznaczania energii w szerokim zakresie odległości międzyatomowych jest bardzo dobrym rozwiązaniem.



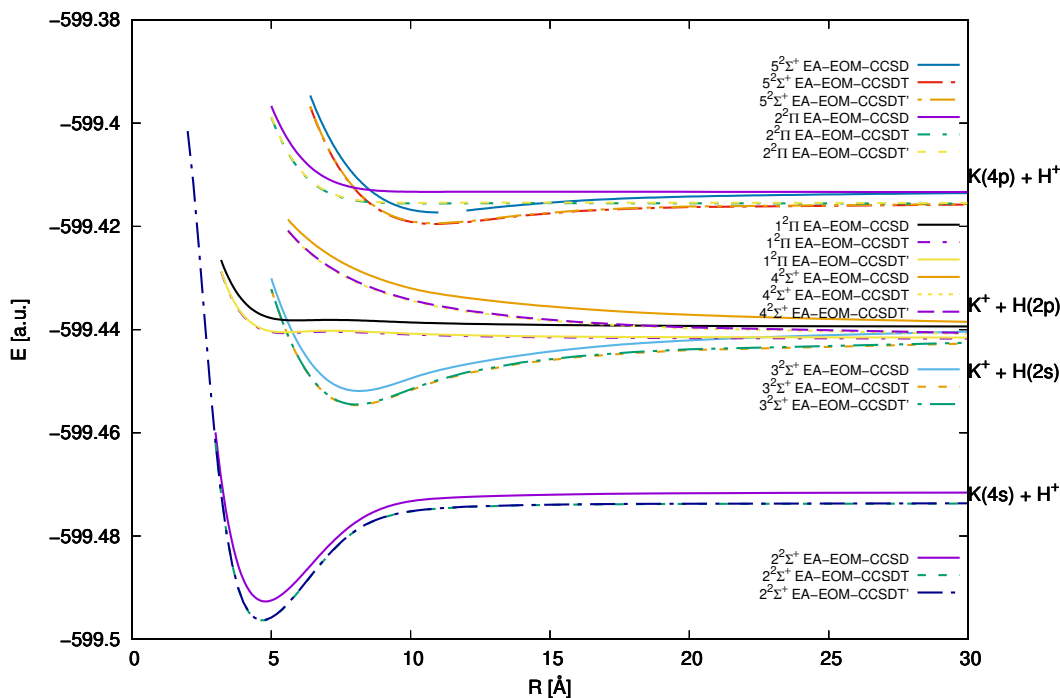
Rysunek 13: Krzywe energii potencjalnej dla jonu KH^+ dla stanu podstawowego dysocjującego na: $K^+ + H(1S)$ (CCSD UHF, CCSD(T) UHF, FS-CCSD (1,0) RHF (oznaczone na rys. jako EA-EOM-CCSD), FS-CCSDT' (1,0) RHF (oznaczone na rys. jako EA-EOM-CCSDT'), FS-CCSDT (1,0) RHF (oznaczone na rys. jako EA-EOM-CCSDT)/unPBS+)

Oczywiście przewaga metod opartych na schemacie EA polega na tym, że można je równie łatwo stosować tak do stanu podstawowego jak i do stanów wzbudzonych. Na kolejnych dwóch rysunkach, Rys. 14 i 15, przedstawiono krzywe energii potencjalnej uzyskane z wykorzystaniem strategii EA (a więc poprzez obliczenia FS-CCSD (1,0) dla jonu KH^{2+}), dla stanu podstawowego (Rys. 14) i dla szeregu stanów wzbudzonych (Rys. 15). Krzywe te otrzymano dla bazy funkcyjnej unPBS+, a więc takiej dla której możliwe jest uwzględnienie w obliczeniach także wzbudzeń potrójnych.



Rysunek 14: Krzywe energii potencjalnej dla jonu KH^+ dla stanu podstawowego dysocjującego na: $K^+ + H(1s)$ (FS-CCSD (1,0) (oznaczone na rys. jako EA-EOM-CCSD), FS-CCSDT' (1,0) (oznaczone na rys. jako EA-EOM-CCSDT'), FS-CCSDT (1,0) (oznaczone na rys. jako EA-EOM-CCSDT)/unPBS+)

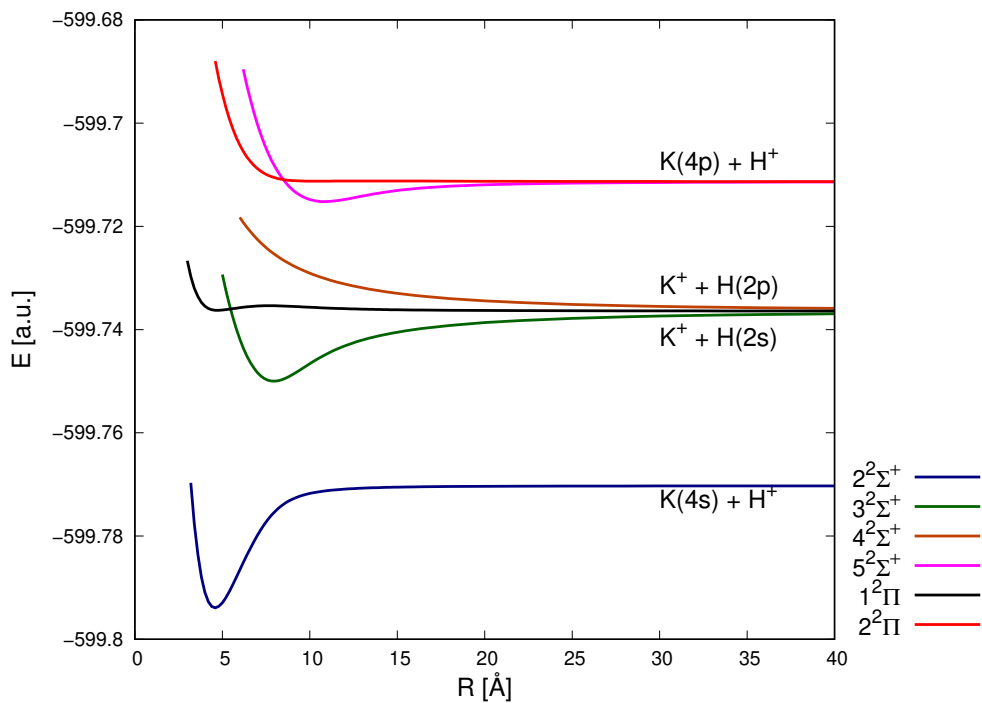
Wyniki zaprezentowane na Rys. 15 wskazują, iż wzbudzenia potrójne aczkolwiek zwiększają nieco wartość energii korelacji (wszystkie krzywe zawierające operator T_3 leżą poniżej krzywych CCSD) to ich kształt jest identyczny z tymi ostatnimi, co sprawia, że wyznaczone w obu podejściach stałe spektroskopowe są bardzo bliskie. Zauważmy także, że na Rys. 14 przedstawiono trzy krzywe obecne na Rys. 13, jednakże w nieco innej skali, przez co podkreślono ich przebieg bardzo bliski standardowej krzywej Morse'a.



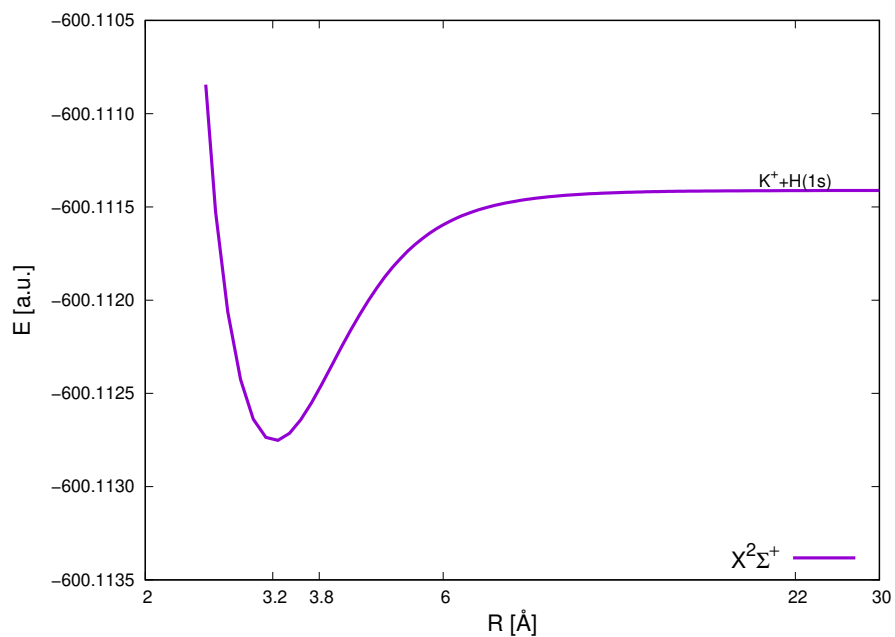
Rysunek 15: Krzywe energii potencjalnej dla jonu KH^+ dla stanów wzbudzonych dysocjujących na: $K(4s) + H^+$, $K^+ + H(2s)$, $K^+ + H(2p)$ oraz $K(4p) + H^+$ (FS-CCSD (1,0) (oznaczone na rys. jako EA-EOM-CCSD), FS-CCSDT' (1,0) (oznaczone na rys. jako EA-EOM-CCSDT'), FS-CCSDT (1,0) (oznaczone na rys. jako EA-EOM-CCSDT)/unPBS+)

Jak już wspomniano obliczenia uwzględniające wzbudzenia potrójne dla docelowej bazy funkcyjnej, jaką jest baza unANO-RCC+, nie były możliwe toteż właściwe obliczenia dla jonu KH^+ zostały przeprowadzone na poziomie FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+. Na rysunkach 16-20, przedstawiono krzywe energii potencjalnej dla stanów elektronowych jonu KH^+ dysocjujących w granicy do następujących konfiguracji atomowych (Rys. 16-20):

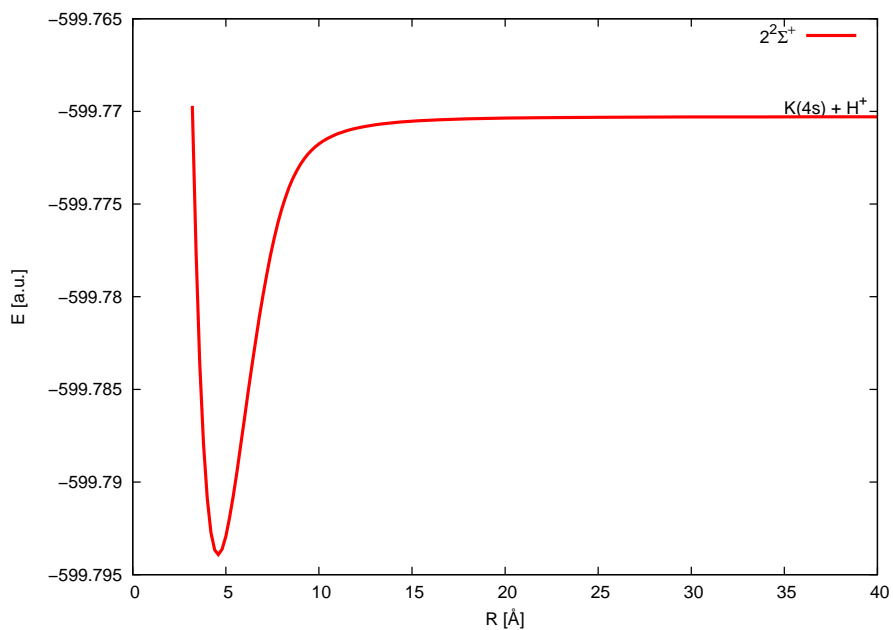
1. $K^+ + H(1s)$ ($X^2\Sigma^+$) (Rys. 17)
2. $K(4s) + H^+$ ($2^2\Sigma^+$) (Rys. 18)
3. $K^+ + H(2s)$ ($3^2\Sigma^+$) (Rys. 19)
4. $K^+ + H(2p)$ ($4^2\Sigma^+$, $1^2\Pi$) (Rys. 19)
5. $K(4p) + H^+$ ($5^2\Sigma^+$, $2^2\Pi$) (Rys. 20)



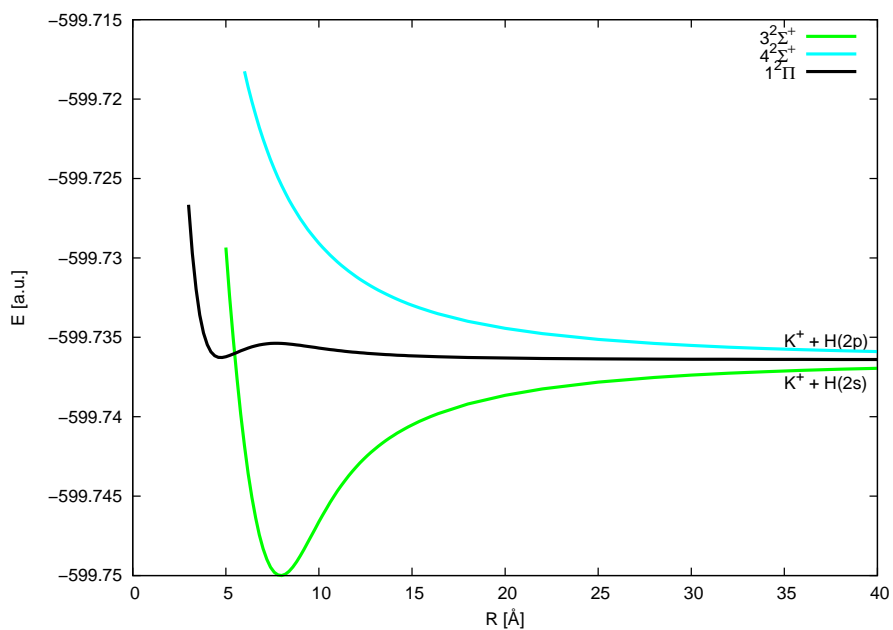
Rysunek 16: Krzywe energii potencjalnej dla jonu KH^+ dla stanów wzbudzonych (FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+)



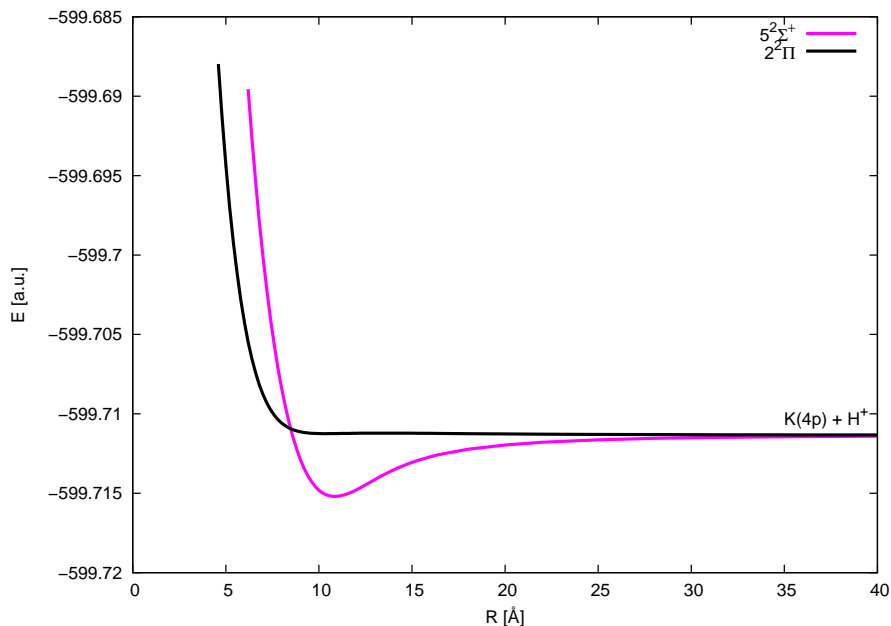
Rysunek 17: Krzywa energii potencjalnej dla jonu KH^+ dla stanu podstawowego dysocjującego na: $K^+ + H(1s)$ (FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+)



Rysunek 18: Krzywa energii potencjalnej dla jonu KH^+ dla stanu wzbudzonego dysocjującego na: $K(4s) + H^+$ (FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+)



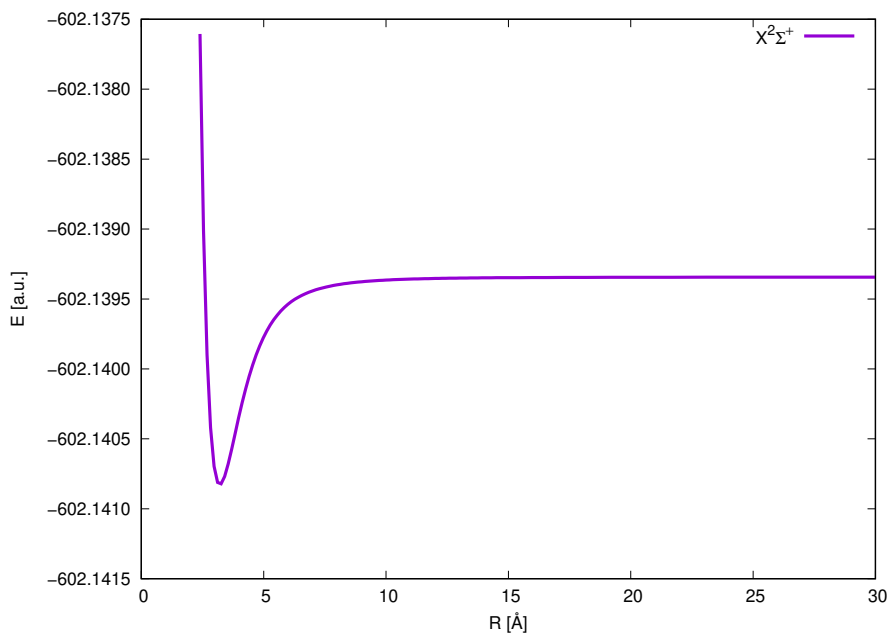
Rysunek 19: Krzywe energii potencjalnej dla jonu KH^+ dla stanów wzbudzonych dysocjujących na: $K^+ + H(2s)$, $K^+ + H(2p)$ (FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+)



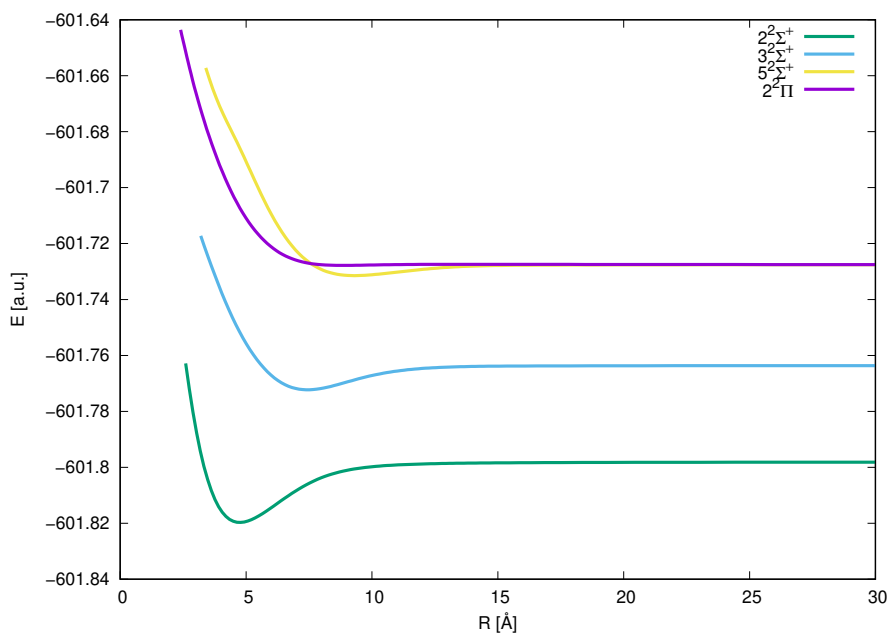
Rysunek 20: Krzywe energii potencjalnej dla jonu KH^+ dla stanów wzbudzonych dysocjujących na: $K(4p) + H^+$ (FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+)

Otrzymane krzywe energii potencjalnej dla stanu podstawowego (Rys. 17) i pierwszego stanu wzbudzonego (Rys. 18) posiadają dość typowy kształt krzywej Morse'a, krzywe dla stanów o symetrii $X^2\Sigma^+$, $2^2\Sigma^+$, $3^2\Sigma^+$ mają głębokie studnie potencjału. Stany, które zostały uznane za repulsywne to $4^2\Sigma^+$ (Rys. 19) oraz $2^2\Pi$ (Rys. 20).

W celu zilustrowania roli efektów relatywistycznych przy wyznaczaniu krzywych energii potencjalnej dla badanego jonu wykonano obliczenia poprawek relatywistycznych w ujęciu skalarnym metodą IOTC w bazie SPKRAQZP. Uzyskane wyniki, tzn. krzywe energii potencjalnej, zamieszczono na rysunkach, Rys. 21-22, dla tych stanów, dla których udało się uzbieźnić rozwiązania. Jak widzimy kształt krzywych jest poprawny i konsystentny z tymi uzyskanymi w bazie unANO-RCC+.



Rysunek 21: Krzywe energii potencjalnej dla jonu KH^+ dla stanu podstawowego dysocjującego na: $K^+ + H(1s)$ (FS-CCSD (1,0) IOTC/SPKRAQZP)



Rysunek 22: Krzywe energii potencjalnej dla jonu KH^+ dla stanów wzbudzonych: $2^2\Sigma^+$, $3^2\Sigma^+$, $5^2\Sigma^+$, $2^2\Pi$ (FS-CCSD (1,0) IOTC/SPKRAQZP)

3.2.2 Stałe spektroskopowe

W Tab. 9-10 zebrano wybrane stałe spektroskopowe dla jonu KH^+ otrzymane w ramach niniejszej pracy oraz wartości stałych spektroskopowych zaczerpnięte z literatury. W dalszej części dyskusji wyników odniesione zostaną wyniki otrzymane w pracy metodą FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+ z dodaną poprawką IOTC do tych wziętych z literatury.

Tabela 9. Wybrane stałe spektroskopowe dla stanu podstawowego jonu KH^+ .

| Sym. | R_e (Å) | D_e (cm^{-1}) | ω_e (cm^{-1}) | $\omega_e x_e$ (cm^{-1}) | Metoda |
|---------------|--------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---|
| $K^+ + H(1s)$ | | | | | |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.108 | 358.84 | 206.78 | 32.63 | FS-CCSD (1,0)/unPBS+ |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.110 | 358.31 | 206.61 | 32.63 | FS-CCSDT' (1,0)/unPBS+ |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.119 | 342.25 | 201.19 | 32.35 | FS-CCSDT (1,0)/unPBS+ |
| $X^2\Sigma^+$ | 0.001 | -0.53 | -0.17 | 0 | $\Delta T'_3$ |
| $X^2\Sigma^+$ | 0.011 | -16.59 | -5.59 | -0.28 | ΔT_3 |
| $X^2\Sigma^+$ | 2.999 | 360.60 | 217.75 | 33.65 | FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+ [149] |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.015 | 408.64 | 222.25 | 32.84 | FS-CCSD (1,0)/SPK-AQZP |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.008 | 414.23 | 223.49 | 32.72 | FS-CCSD (1,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.008 | 414.24 | 223.50 | 37.72 | FS-CCSD (1,0) DK3/SPKRAQZP |
| $X^2\Sigma^+$ | -0.007 | 5.60 | 1.24 | 4.88 | $\Delta IOTC_{FS-CCSD(1,0)}$ [149] |
| $X^2\Sigma^+$ | -0.007 | 5.60 | 1.25 | 4.88 | $\Delta DK3_{FS-CCSD(1,0)}$ |
| $X^2\Sigma^+$ | 2.992 | 366.20 | 218.99 | 38.53 | FS-CCSD (1,0) + $\Delta IOTC_{FS-CCSD(1,0)}/unANO-RCC+$ [149] |
| $X^2\Sigma^+$ | 2.992 | 366.20 | 219.00 | 38.53 | FS-CCSD (1,0)+ $\Delta DK3_{FS-CCSD(1,0)}/unANO-RCC+$ |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.090 | 371.00 | 211.52 | 33.18 | CCSD/unANO-RCC+ |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.029 | 389.41 | 215.35 | 32.25 | CCSD/SPK-AQZP |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.021 | 394.94 | 216.71 | 32.16 | CCSD IOTC/SPKRAQZP |
| $X^2\Sigma^+$ | -0.008 | 5.50 | 1.36 | -0.09 | $\Delta IOTC_{CCSD}$ |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.013 | 400.50 | 218.07 | 32.07 | CCSD + $\Delta IOTC_{CCSD}/unANO-RCC+$ |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.048 | 373.4 | 215.02 | 33.49 | CCSDT-3/unANO-RCC+ |
| $X^2\Sigma^+$ | 0.042 | -2.90 | -3.72 | -0.33 | $\Delta T-3$ |

Tabela 9. Wybrane stałe spektroskopowe dla stanu podstawowego jonu KH^+ - cd.

| Sym. | R_e (Å) | D_e (cm^{-1}) | ω_e (cm^{-1}) | $\omega_e x_e$ (cm^{-1}) | Metoda |
|---------------|--------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|----------------------|
| $K^+ + H(1s)$ | | | | | |
| $X^2\Sigma^+$ | 5.29 | 201.64 | - | - | pseudopot. [157] |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.44 | 177.0 | - | - | ECP [158] |
| $X^2\Sigma^+$ | 2.99 | 435.0 | - | - | CI [159] |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.01 | 403.28 | 226 | - | pseudopot. [160] |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.17 | 451.67 | 201.64 | - | MRCISD, RECP [161] |
| $X^2\Sigma^+$ | 2.64 | 1097.37 | - | - | FCI pseudopot. [162] |
| $X^2\Sigma^+$ | 2.99 | 500.06 | - | - | pseudopot. [3] |
| $X^2\Sigma^+$ | 2.92 | 384 | 371.80 | - | pseudopot. [163] |

$\Delta T'_3$ - wartości oszacowane na podstawie różnicy pomiędzy wartościami otrzymanymi przy użyciu metod FS-CCSDT' (1,0) i FS-CCSD (1,0).

ΔT_3 - wartości oszacowane na podstawie różnicy pomiędzy wartościami otrzymanymi przy użyciu metod FS-CCSDT (1,0) i FS-CCSD (1,0).

Dla stanów $^2\Sigma^+$ uwzględniono także efekty relatywistyczne. Przytoczono także stałe spektroskopowe obliczone przy użyciu metod FS-CCSD (1,0), FS-CCSDT' (1,0) i FS-CCSDT (1,0) w bazie unPBS+. Oszacowano efekt wzbudzeń trzykrotnych, tzn. od wartości stałych spektroskopowych uzyskanych przy użyciu metod FS-CCSDT' (1,0) i FS-CCSDT (1,0) w bazie unPBS+ odjęto odpowiadające im wartości otrzymane przy użyciu metody FS-CCSD (1,0) w tej samej bazie ($\Delta T'_3$, ΔT_3). W celach porównawczych zebrano również wyniki otrzymane standardowym podejściem, czyli na bazie funkcji UHF, metodami: CCSD i CCSDT-3 w bazie unANO-RCC+.

Dla jonu KH^+ nie są dostępne dane eksperymentalne, dlatego otrzymane wartości stałych spektroskopowych zostaną porównane z wartościami literaturowymi, uzyskanymi również na drodze teoretycznej, ale z zastosowaniem pseudopotencjałów (jedynie w pracy [159] wykonano obliczenia ograniczoną metodą CI).

Wartości stałych spektroskopowych dla stanu podstawowego, zbliżone do wartości w niniejszej pracy, zostały przedstawione w pracach: S. Magnier [163], oraz Yana i innych [161], gdzie użyto relatywistycznych pseudopotencjałów i wieloreferencyjnej metody CISD (MRCISD). Wartości R_e i ω_e są porównywalne do tych otrzymanych w większości pozostałych prac teoretycznych. Jedynie w pracy [157], gdzie użyto pseudopotencjału Hellmana, wartość R_e jest wyższa o około 2.3 Å.

Natomiast różnice dla wartości D_e wynoszą 86 cm^{-1} [161] i 18 cm^{-1} [163]. Wartość D_e z pracy [158], jest najniższa ze wszystkich dostępnych danych teoretycznych, niższa o prawie 190 cm^{-1} od wartości otrzymanej na podstawie schematu EA. Wartości D_e w dostępnych pracach [3, 159, 160] są zbliżone do siebie, różnica pomiędzy tymi wartościami a wartością otrzymaną w niniejszej pracy mieści się w przedziale pomiędzy 37 cm^{-1} a 134 cm^{-1} . Olson i inni [159], także bazując na odpowiednio dobranych pseudopotencjałach i metodzie CI obliczyli wartości wybranych stałych spektroskopowych. Prace [3, 160] również przedstawiają wykorzystanie metody efektywnych potencjałów. Najwyższa wartość energii wiązania dla stanu podstawowego została podana w pracy z 2002 roku - [162], jest większa o około 730 cm^{-1} . Autorzy tej pracy [162] zastosowali efektywne potencjały i metodę FCI (Full Configuration Interaction).

Dla pierwszego stanu wzbudzonego wartości R_e i ω_e są najbliższe do tych zaczerpniętych z pracy [161] (4.66 \AA i 4.676 \AA). Wartość D_e jest niższa o 153 cm^{-1} , natomiast wartość T_e znajduje się niemalże pomiędzy wartościami z prac [161, 163]. Pozostałe prace teoretyczne podają zbliżone do siebie wartości R_e , natomiast głębokości studni potencjału w pracach [157] i [164] różnią się kolejno o około 1161 cm^{-1} i 372 cm^{-1} od wartości uzyskanej w niniejszej pracy. Wartość D_e otrzymana w pracy [165] jest niższa o jedynie 0.1 cm^{-1} od wartości z pracy [157]. C. Kubach i inni [165] wykorzystali metodę efektywnych potencjałów w celu zredukowania liczby elektronów w układzie i zastosowali metodę PVB (projected-valence-bond) [166]. Wartości D_e w pracach [3, 162] niewiele się od siebie różnią, natomiast różnica pomiędzy tymi wartościami a wartością wyznaczoną w niniejszej pracy wynosi odpowiednio 113 cm^{-1} i 64 cm^{-1} . Olson i inni [159] podają wartość energii wiązania niższą o około 160 cm^{-1} od tej otrzymanej przy użyciu metody FS-CCSD (1,0).

Kolejny stan wzbudzony to $3^2\Sigma^+$, wartości stałych spektroskopowych dla tego stanu są najbliższe wartościom z pracy S. Magnier [163], różnica dla R_e wynosi około 0.017 \AA , dla D_e i T_e kolejno 143.9 cm^{-1} oraz 127.91 cm^{-1} . Wartość D_e w pracy [161] jest wyższa o około 1000 cm^{-1} , w pracy [159] o 802 cm^{-1} . Wartość D_e zaczerpnięta z pracy [157] jest wyższa od tej z pracy [159] o około 600 cm^{-1} .

Tabela 10. Wybrane stałe spektroskopowe dla jonu KH^+ dla stanów wzbudzonych.

| Sym. | R_e (Å) | D_e (cm^{-1}) | ω_e (cm^{-1}) | $\omega_e x_e$ (cm^{-1}) | T_e (cm^{-1}) | Metoda |
|---------------|--------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------|--|
| $K(4s) + H^+$ | | | | | | |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.674 | 4966.80 | 288.79 | 2.58 | 70615.72 | FS-CCSD (1,0)/unPBS+ |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.676 | 4970.88 | 287.99 | 2.43 | 70627.44 | FS-CCSDT' (1,0)/unPBS+ |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.678 | 4978.12 | 287.74 | 2.42 | 70633.50 | FS-CCSDT (1,0)/unPBS+ |
| $2^2\Sigma^+$ | 0.001 | 4.08 | -0.8 | -0.15 | 11.72 | $\Delta T'_3$ ^a |
| $2^2\Sigma^+$ | 0.004 | 11.32 | -1.05 | -0.16 | 17.78 | ΔT_3 ^b |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.683 | 5171.5 | 321.38 | 3.94 | 70076.06 | FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+ [149] |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.606 | 5294.82 | 321.79 | 3.64 | 70136.54 | FS-CCSD (1,0)/SPK-AQZP |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.599 | 5236.82 | 321.27 | 3.57 | 70062.88 | FS-CCSD (1,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.599 | 5236.83 | 321.27 | 3.57 | 70062.88 | FS-CCSD (1,0) DK3/SPKRAQZP |
| $2^2\Sigma^+$ | -0.007 | -58.00 | -0.52 | -0.07 | -73.66 | Δ IOTC [149] |
| $2^2\Sigma^+$ | -0.007 | -57.99 | -0.52 | -0.07 | -73.66 | Δ DK3 |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.676 | 5113.50 | 320.86 | 3.87 | 70002.4 | FS-CCSD (1,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ [149] |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.676 | 5113.51 | 320.86 | 3.87 | 70002.4 | FS-CCSD (1,0) + Δ DK3/unANO-RCC+ |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.55 | 3952.1 | - | - | - | pseudopot. [157] |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.62 | 4952.0 | 307 | - | - | CI [159] |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.59 | 5485.0 | - | - | - | pseudopot. [164] |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.97 | 3952.0 | - | - | - | PVB [165] |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.66 | 5266.80 | 322.62 | - | 70420.20 | MRCISD, RECP [161] |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.47 | 5049.03 | - | - | - | FCI pseudopot. [162] |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.59 | 5226.47 | - | - | - | pseudopot. [3] |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.54 | 5329 | 311.60 | - | 69786 | pseudopot. [163] |
| $K^+ + H(2s)$ | | | | | | |
| $3^2\Sigma^+$ | 8.038 | 2848.83 | 147.79 | 2.59 | 79794.39 | FS-CCSD (1,0)/unPBS+ |
| $3^2\Sigma^+$ | 8.044 | 2844.83 | 147.68 | 2.59 | 79797.75 | FS-CCSDT' (1,0)/unPBS+ |
| $3^2\Sigma^+$ | 8.051 | 2828.15 | 147.39 | 2.59 | 79788.88 | FS-CCSDT (1,0)/unPBS+ |
| $3^2\Sigma^+$ | 0.006 | -4 | -0.11 | 0 | 3.36 | $\Delta T'_3$ ^a |
| $3^2\Sigma^+$ | 0.013 | -20.68 | -0.40 | 0 | -5.51 | ΔT_3 ^b |
| $3^2\Sigma^+$ | 7.951 | 2962.2 | 152.64 | 2.52 | 79700.24 | FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+ [149] |

Tabela 10. Wybrane stałe spektroskopowe dla jonu KH^+ dla stanów wzbudzonych - cd.

| Sym. | R_e (Å) | D_e (cm^{-1}) | ω_e (cm^{-1}) | $\omega_e x_e$ (cm^{-1}) | T_e (cm^{-1}) | Metoda |
|---------------|--------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------|--|
| $K^+ + H(2s)$ | | | | | | |
| $3^2\Sigma^+$ | 7.301 | 2136.39 | 197.38 | 3.76 | 80728.23 | FS-CCSD (1,0)/SPK-AQZP |
| $3^2\Sigma^+$ | 7.273 | 2184.29 | 199.07 | 3.72 | 80686.9 | FS-CCSD (1,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $3^2\Sigma^+$ | 7.273 | 2184.29 | 199.08 | 3.72 | 80686.9 | FS-CCSD (1,0) DK3/SPKRAQZP |
| $3^2\Sigma^+$ | -0.028 | 47.90 | 1.69 | -0.04 | -41.33 | Δ IOTC [149] |
| $3^2\Sigma^+$ | -0.028 | 47.90 | 1.70 | -0.04 | -41.33 | Δ DK3 |
| $3^2\Sigma^+$ | 7.923 | 3010.1 | 154.33 | 2.48 | 79658.91 | FS-CCSD (1,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ [149] |
| $3^2\Sigma^+$ | 7.923 | 3010.1 | 154.34 | 2.48 | 79658.91 | FS-CCSD (1,0) + Δ DK3/unANO-RCC+ |
| $3^2\Sigma^+$ | 7.78 | 2822.9 | - | - | - | pseudopot. [157] |
| $3^2\Sigma^+$ | 7.94 | 2208.0 | - | - | - | CI [159] |
| $3^2\Sigma^+$ | 8.20 | 1976.06 | 145.18 | - | 79856.9 | MRCISD, RECP [161] |
| $3^2\Sigma^+$ | 7.94 | 3154 | 150.00 | - | 79531 | pseudopot. [163] |
| $K^+ + H(2p)$ | | | | | | |
| $1^2\Pi$ | 4.722 | 29.85 | 222.01 | 1.67 | 82709.01 | FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+ |
| $1^2\Pi$ | 4.76 | 506 | 135.20 | - | 82181 | pseudopot. [163] |
| $4^2\Sigma^+$ | Repulsywny | | | | | FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+ |
| $4^2\Sigma^+$ | Repulsywny | | | | | pseudopot. [157] |
| $4^2\Sigma^+$ | Repulsywny | | | | | pseudopot. [163] |
| $4^2\Sigma^+$ | Repulsywny | | | | | MRCISD, RECP [161] |

${}^a\Delta T'_3$ - wartości oszacowane na podstawie różnicy pomiędzy wartościami otrzymanymi przy użyciu metod FS-CCSDT' (1,0) i FS-CCSD (1,0).

${}^b\Delta T_3$ - wartości oszacowane na podstawie różnicy pomiędzy wartościami otrzymanymi przy użyciu metod FS-CCSDT (1,0) i FS-CCSD (1,0).

Kolejny wiązający stan wzbudzony, czyli $5^2\Sigma^+$, został opisany w trzech pracach [157, 159] i [163]. Ponownie wartości stałych spektroskopowych obliczone w ramach pracy [163] są bardzo zbliżone do wartości otrzymanych metodą FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+ z uwzględnieniem poprawki IOTC. Wartość równowagowej długości wiązania różni się o 0.109 Å, a wartości D_e , ω_e i T_e kolejno o 115.57 cm^{-1} , 1.3 cm^{-1} i 78.51 cm^{-1} . Ponownie, wartości D_e z prac [157] i [159] znacznie różnią się od wartości wyznaczonych w niniejszej rozprawie doktorskiej - są niższe o około 500 cm^{-1} .

Stany $4^2\Sigma^+$ i $2^2\Pi$ zostały w niniejszej pracy uznane za repulsywne, co potwierdzają prace teoretyczne (patrz Tab. 10).

Tabela 10. Wybrane stałe spektroskopowe dla jonu KH^+ dla stanów wzbudzonych - cd.

| Sym. | R_e (Å) | D_e (cm^{-1}) | ω_e (cm^{-1}) | $\omega_e x_e$ (cm^{-1}) | T_e (cm^{-1}) | Metoda |
|---------------|--------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------|---|
| $K(4p) + H^+$ | | | | | | |
| $5^2\Sigma^+$ | 10.907 | 860.08 | 78.23 | 1.78 | 87491.48 | FS-CCSD (1,0)/unPBS+ |
| $5^2\Sigma^+$ | 10.912 | 860.78 | 79.05 | 1.93 | 87498.02 | FS-CCSDT' (1,0)/unPBS+ |
| $5^2\Sigma^+$ | 10.910 | 861.88 | 78.96 | 1.91 | 87493.32 | FS-CCSDT (1,0)/unPBS+ |
| $5^2\Sigma^+$ | 0.003 | 1.80 | 0.73 | 0.13 | 1.84 | ΔT_3^a |
| $5^2\Sigma^+$ | 0.005 | 0.7 | 0.82 | 0.15 | 6.54 | $\Delta T_3'^b$ |
| $5^2\Sigma^+$ | 10.853 | 827.20 | 81.67 | 2.16 | 87337.29 | FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+ |
| $5^2\Sigma^+$ | 8.884 | 996.28 | 122.91 | 3.27 | 89792.43 | FS-CCSD (1,0)/SPK-AQZP |
| $5^2\Sigma^+$ | 8.880 | 998.52 | 123.14 | 3.28 | 89796.65 | FS-CCSD (1,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $5^2\Sigma^+$ | 8.881 | 998.56 | 122.70 | 3.23 | 89796.66 | FS-CCSD (1,0) DK3/SPKRAQZP |
| $5^2\Sigma^+$ | -0.004 | 2.24 | 0.23 | 0.01 | 4.22 | $\Delta IOTC$ |
| $5^2\Sigma^+$ | -0.003 | 2.28 | -0.21 | -0.04 | 4.23 | $\Delta DK3$ |
| $5^2\Sigma^+$ | 10.849 | 829.43 | 81.90 | 2.17 | 87341.51 | FS-CCSD (1,0) + $\Delta IOTC$ /unANO-RCC+ |
| $5^2\Sigma^+$ | 10.850 | 829.48 | 81.46 | 2.12 | 87341.52 | FS-CCSD (1,0) + $\Delta DK3$ /unANO-RCC+ |
| $5^2\Sigma^+$ | 12.17 | 306.49 | - | - | - | pseudopot. [157] |
| $5^2\Sigma^+$ | 13.23 | 318.0 | - | - | - | CI [159] |
| $5^2\Sigma^+$ | 10.74 | 945 | 83.20 | - | 87263 | pseudopot. [163] |
| $2^2\Pi$ | Repulsywny | | | | | FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+ |
| $2^2\Pi$ | 8.78 | 147 | 53.40 | - | 88061 | pseudopot. [163] |
| $2^2\Pi$ | Repulsywny | | | | | MRCISD, RECP [161] |

^a Wartości oszacowane na podstawie różnicy pomiędzy wartościami otrzymanymi przy użyciu metod FS-CCSDT' (1,0) i FS-CCSD (1,0)

^b Wartości oszacowane na podstawie różnicy pomiędzy wartościami otrzymanymi przy użyciu metod FS-CCSDT (1,0) i FS-CCSD (1,0)

Dla stanu $1^2\Pi$ nie było możliwe oszacowanie efektu relatywistycznego, ze względu, jak już zaznaczono wcześniej, na mankamenty baz Sapporo. Problem numerycznych obliczeń dla atomu wodoru jest częstym zjawiskiem, opisanym w literaturze [167,168]. Dla stanów dla których oszacowano efekty relatywistyczne podano również efekt wzbudzeń trzykrotnych. Dla stanu podstawowego, oznaczony jako ΔT_3 (Tab. 9), jest dość niewielki dla równowagowej długości wiązania czy $\omega_e x_e$. Natomiast dla wartości D_e oraz ω_e wynosi w przybliżeniu 16.6 cm^{-1} i 5.60 cm^{-1} . Dla stanów wzbudzonych, efekt wzbudzeń trzykrotnych (patrz Tab. 10), jest większy dla D_e i adiabatycznych energii wzbudzeń, aniżeli w przypadku pozostałych stałych spektroskopowych. W celach porównawczych obliczono

także efekt wzbudzeń trzykrotnych ($\Delta T_3'$) przy użyciu metody FS-CCSDT' (1,0). Wykonanie obliczeń na bazie modelu hybrydowego FS-CCSDT' (1,0) pozwoliło na zmniejszenie kosztów obliczeń bez utraty jakości uzyskanych wyników.

Należy także odnieść się do oszacowanego w Tab. 9-10 efektu relatywistycznego dla stanów o symetrii $^2\Sigma^+$. Jak już zostało wspomniane we Wstępie, skorzystanie z metody DK3 pozwala otrzymać wartości zbliżone do tych wyznaczonych na bazie metody IOTC. W celu zilustrowania tego faktu, w Tab. 9-10 porównano ze sobą wartości poprawek relatywistycznych otrzymanych przy użyciu metod DK3 oraz IOTC. Jak można zauważyć, wartości te są bardzo do siebie zbliżone.

3.3 Jon KH^-

W dwóch ostatnich podrozdziałach przedstawiono przydatność dwudodatniego jonu KH^{2+} , jako układu zamkniętopowłokowego dysocjującego na zamkniętopowłokowe fragmenty, w obliczeniach dla cząsteczki KH oraz jonu KH^+ . Potraktowanie jonu KH^{2+} jako struktury referencyjnej umożliwiło wykorzystanie w obliczeniach funkcji SCF z restrykcjami spinowymi. Dla kompletności opisu struktury KH rozważymy zastosowanie powyższej strategii w obliczeniach dla jonu ujemnego omawianej cząsteczki, KH^- . Jon KH^- zawiera nieparzystą liczbę elektronów, zatem zarówno struktura macierzysta jak i jeden z fragmentów dysocjacji ma charakter otwartopowłokowy:



W tym przypadku również można zastosować jon KH^{2+} jako układ odniesienia, jednakże osiągnięcie z tego poziomu struktury docelowej KH^- , wymagałoby użycia wieloreferencyjnej metody CC w sektorze (3,0) przestrzeni Focka, opisującej stany elektronowe po przyłączeniu trzech elektronów, co wykracza poza planowany zakres badań prowadzonych w ramach doktoratu.

Alternatywnym rozwiązaniem, również pozwalającym na wykorzystanie zamkniętopowłokowej struktury dysocjującej na zamkniętopowłokowe fragmenty, jest zaadaptowanie jako układu referencyjnego dwuujemnego jonu dysocjującego zgodnie z równaniem:



Obecność w powyższym równaniu wyłącznie struktur zamkniętopowłokowych umożliwia stosowanie funkcji RHF w całym zakresie odległości międzyatomowych. Natomiast, aby wyniki obliczeń dotyczyły jonu jednoujemnego, należy użyć metody dedykowanej wyznaczaniu potencjałów jonizacji:

$$KH^{-2} \xrightarrow[FS(0,1)]{IP} KH^{-} \quad (185)$$

W ramach teorii sprzężonych klasterów będzie to metoda IP-EOM-CC(\equiv IH-FS-CC (0,1)).

Etapy związane z generowaniem krzywych energii potencjalnej dla anionów wodorków metali alkalicznych przy użyciu schematu IP i funkcji RHF:

- dodaj jeden elektron do jonu KH^{-}
- wykonaj obliczenia SCF w celu wyznaczenia funkcji referencyjnej RHF
- wykonaj obliczenia CCSD i/lub CCCSDT-3
- wyznacz elementy hamiltonianu transformowanego przez podobieństwo, \bar{H}
- wykonaj obliczenia metodą FS-CCSD (0,1)/FS-CCSDT' (0,1).

Druga kategoria wyników dla jonu KH^{-} to rezultaty obliczeń standardowymi jednoreferencyjnymi wariantami metody CC dla funkcji UHF.

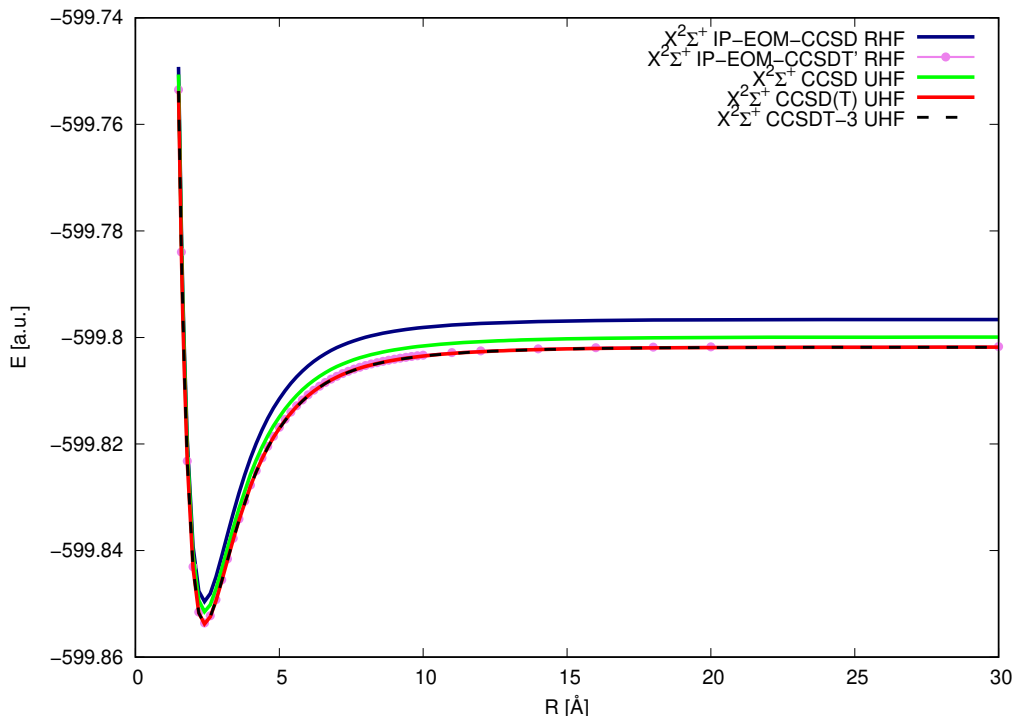
W Tab. 11 zaprezentowano porównanie energii jonu KH^{-} w granicy dysocjacji z energiami atomowymi w bazie Sadleja pVTZ, które dowodzi, że użyta metoda FS-CCSD (0,1) jest wymiarowo ekstensywna.

Tabela 11. Porównanie energii jonu KH^{-} w granicy dysocjacji z energiami atomowymi w bazie Sadleja pVTZ (a.u.).

| Granica dysocjacji | K FS-CCSD (0,1) | H^{-} CCSD | $K + H^{-}$ energia | KH^{-} energia $R = \infty$ (200 Å) FS-CCSD (0,1) |
|--------------------|----------------------|-----------------|------------------------|---|
| $K(4s) + H^{-}$ | -599.272213 | -0.524405 | -599.796618 | -599.796618 |

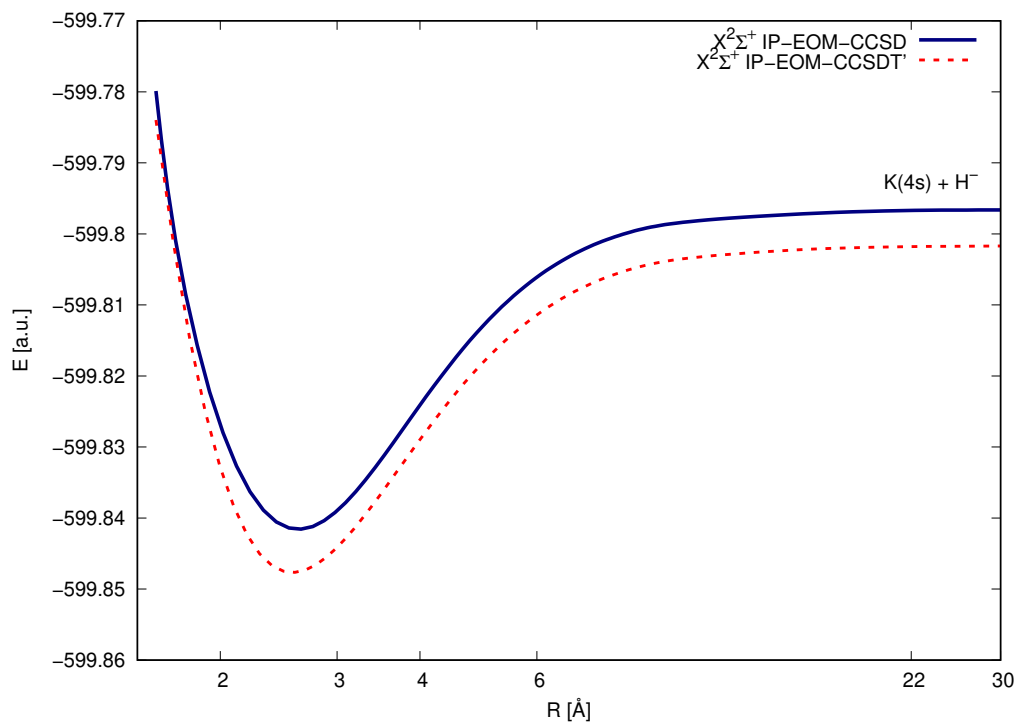
3.3.1 Krzywe energii potencjalnej

W obliczeniach krzywych energii potencjalnej i stałych spektroskopowych zastosowano metody FS-CCSD (0,1) i FS-CCSDT' (0,1) w bazie Sadleja pVTZ i porównano je z wartościami uzyskanymi wariantami standardowej metody CC w tej samej bazie dla funkcji UHF: CCSD, CCSD(T) oraz CCSDT-3 (Rys. 23-25).

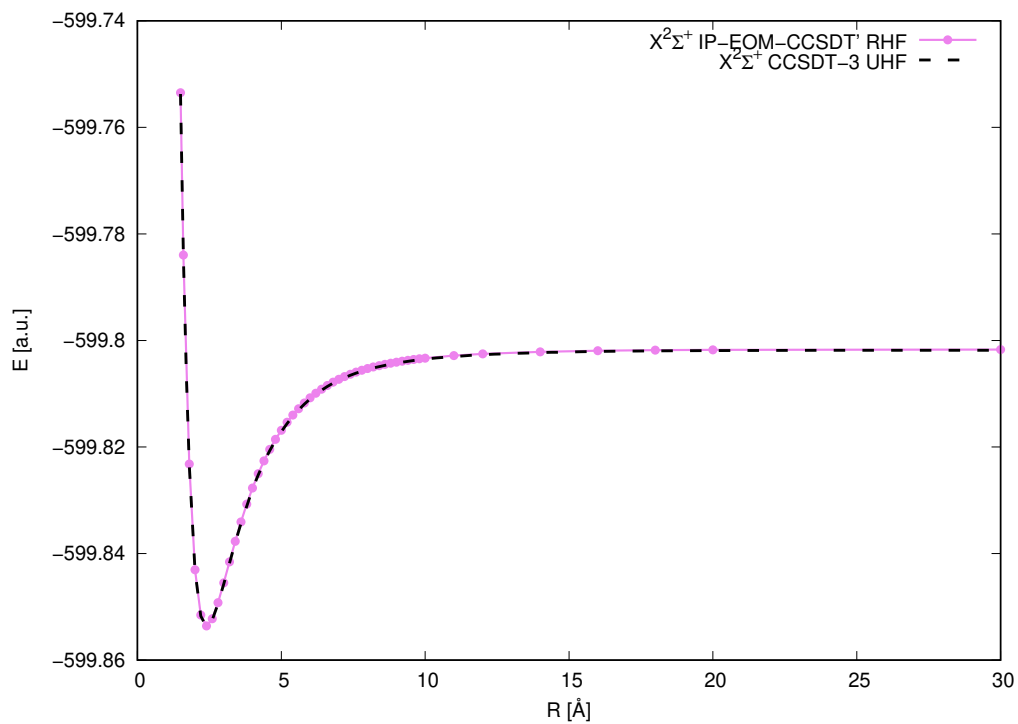


Rysunek 23: Krzywe energii potencjalnej dla jonu KH^- dla stanu podstawowego dysocjującego na: $K(4s) + H^-$ (CCSD UHF, CCSD(T) UHF, CCSDT-3 UHF, FS-CCSD (0,1) RHF (oznaczone na rys. jako IP-EOM-CCSD), FS-CCSDT' (0,1) RHF (oznaczone na rys. jako IP-EOM-CCSDT')/Sadlej pVTZ)

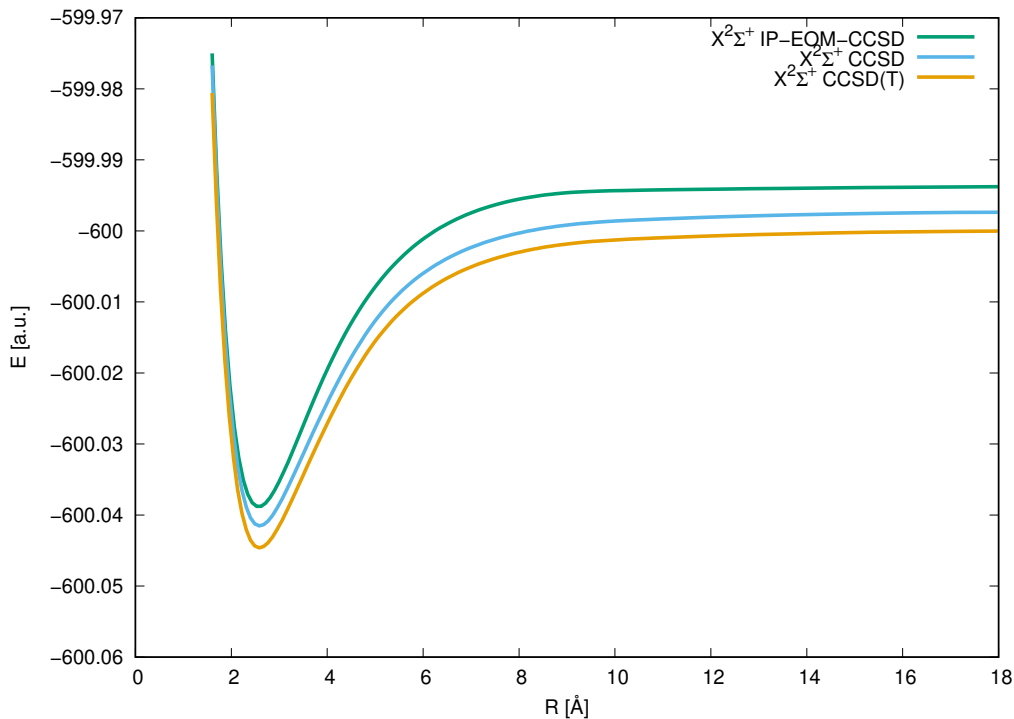
Oszacowany efekt wzbudzeń trzykrotnych - zarówno w metodach opartych na funkcji RHF jak i w modelach jednoreferencyjnych (UHF), jest zgodny z oczekiwaniami: krzywe związane z operatorem T_3 leżą poniżej krzywych typu SD, ze względu na dokładniejszą (tzn. większą co do wartości bezwzględnej) wartość energii korelacji. Natomiast należy zwrócić uwagę na pewien efekt rzucający się w oczy, ale nie oczywisty. Mianowicie, krzywe otrzymane z uwzględnieniem wzbudzeń potrójnych, FS-CCSDT' (0,1) oraz CCSDT-3 (Rys. 25) w pełni się pokrywają. Natomiast te uzyskane dla funkcji RHF i UHF na poziomie CCSD mają inny przebieg i pozostają odległe o kilka tysięcznych a.u. (Rys. 26). Krzywe przedstawione na Rys. 26 zostały otrzymane dla bazy unPBS+ ale ten sam efekt jest obserwowany dla bazy pVTZ Sadleja, Rys. 23. Podobny efekt pojawia się przy wyznaczaniu stałych spektroskopowych.



Rysunek 24: Krzywe energii potencjalnej dla jonu KH^- dla stanu podstawowego dysocjującego na: $K(4s) + H^-$ (FS-CCSD (0,1) RHF (oznaczone na rys. jako IP-EOM-CCSD), FS-CCSDT' (0,1) RHF (oznaczone na rys. jako IP-EOM-CCSDT')/Sadlej pVTZ)



Rysunek 25: Krzywe energii potencjalnej dla jonu KH^- dla stanu podstawowego dysocjującego na: $K(4s) + H^-$ (CCSDT-3 UHF, FS-CCSDT' (0,1) RHF (oznaczone na rys. jako IP-EOM-CCSDT')/Sadlej pVTZ)



Rysunek 26: Krzywe energii potencjalnej dla jonu KH^- dla stanu podstawowego dysocjującego na: $K(4s) + H^-$ (FS-CCSD (0,1) RHF (oznaczone na rys. jako IP-EOM-CCSD), CCSD UHF, CCSD(T) UHF/unPBS+)

Efekt ten związany jest z faktem, że obliczenia stanów elektronowych, dla których układem odniesienia są struktury anionowe, a szczególnie dwuanionowe, obarczone jest pewnym defektem. W opisie takich układów pojawiają się struktury metastabilne, opisywane przez stany rezonansowe, co może powodować problemy obliczeniowe dla rozległych baz funkcyjnych, przy dużej liczbie funkcji dyfuzyjnych [169, 170]. W literaturze ten problem jest dyskutowany i jedna z propozycji, np. w pracy [170] polega na zastosowaniu formalizmu CAP (Complex Absorbing Potential) do metody EOM-CCSD [171–173]. Wspomniane problemy, jak zasugerowano w pracach [134, 170], mogą być też rozwiązane przez włączenie do rozwinięcia klasterowego wyższych operatorów wzbudzeń. Ten efekt jest widoczny szczególnie wyraźnie przy wyznaczaniu krzywych energii potencjalnej. Na poziomie CCSD krzywe uzyskane dla układu KH^- (UHF) (zakładamy ich poprawność) są zdecydowanie różne od krzywych RHF, wyznaczonych na podstawie jonu dwuujemnego (Rys. 26). Natomiast po włączeniu wzbudzeń potrójnych obie krzywe są praktycznie identyczne, patrz Rys. 25.

3.3.2 Stałe spektroskopowe

W Tab. 12 zebrano wartości wybranych stałych spektroskopowych dla jonu KH^- obliczone przy użyciu metody FS-CCSD (0,1) w bazie Sadleja pVTZ oraz metod jednoreferencyjnych dla funkcji UHF. Wartości obliczone w niniejszej pracy porównano z dostępnymi danymi teoretycznymi. Podobnie, jak w przypadku jonu dodatniego, uwzględniono efekt wzbudzeń trzykrotnych poprzez obliczenia metodami FS-CCSDT' (0,1)(RHF) oraz CCSDT-3(UHF), które również zaprezentowano w Tab. 12. W celach porównawczych, dla zobrazowania efektu bazy, wykonano również obliczenia w bazie unPBS+.

Tabela 12. Stałe spektroskopowe dla jonu KH^- .

| Sym. | R_e (Å) | D_e (cm^{-1}) | ω_e (cm^{-1}) | $\omega_e x_e$ (cm^{-1}) | Metoda |
|---------------|--------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| $K(4s) + H^-$ | | | | | |
| $X^2\Sigma^+$ | 2.391 | 11620.1 | 801.73 | 19.02 | FS-CCSD (0,1)/Sadlej pVTZ |
| $X^2\Sigma^+$ | 2.398 | 11387.88 | 789.06 | 19.14 | FS-CCSDT' (0,1)/Sadlej pVTZ |
| $X^2\Sigma^+$ | 0.007 | -232.22 | -12.67 | 0.12 | $\Delta T'_3$ |
| $X^2\Sigma^+$ | 2.402 | 11317.94 | 781.49 | 17.43 | CCSD UHF/Sadlej pVTZ |
| $X^2\Sigma^+$ | 2.399 | 11404.84 | 781.74 | 17.31 | CCSD(T) UHF/Sadlej pVTZ |
| $X^2\Sigma^+$ | 2.399 | 11403.48 | 781.81 | 17.36 | CCSDT-3 UHF/Sadlej pVTZ |
| $X^2\Sigma^+$ | 2.410 | 11205.95 | 777.77 | 15.78 | FS-CCSD (0,1)/unPBS+ |
| $X^2\Sigma^+$ | 2.427 | 10975.89 | 761.14 | 16.66 | CCSD UHF/unPBS+ |
| $X^2\Sigma^+$ | 2.424 | 11068.84 | 761.91 | 16.57 | CCSD(T) UHF/unPBS+ |
| $X^2\Sigma^+$ | 2.35 | 11937.0 | 809.5 | 16.6 | MCSCF pseudopot. [18] |
| $X^2\Sigma^+$ | 2.479 | 11194 | 740.5 | - | MCSCF, MRCI [174] |

Dla jonu KH^- nie ma dostępnych danych eksperymentalnych, a liczba prac teoretycznych na temat tego układu jest bardzo skromna - jedynie dwie prace [18, 174]. Druga praca teoretyczna jest bardzo aktualna (2020 rok). Praca W. J. Stevensa i innych [18] opiera się na użyciu pseudopotencjałów i metody MCSCF. Natomiast praca z roku 2020 [174] przedstawia obliczenia stricte *ab initio* - MCSCF/MRCl. Wartość równowagowej długości wiązania w pracy [18] różni się od wartości wyznaczonej w niniejszej pracy (FS-CCSD (0,1)/Sadlej pVTZ) jedynie o 0.04 Å, natomiast w przypadku pracy [174] ta różnica jest nieco większa i wynosi 0.088 Å. Wartości D_e w obu pracach teoretycznych są do siebie zbliżone, różnice pomiędzy wartościami D_e z niniejszej pracy a literaturowymi wynoszą 317 cm^{-1} [18] i 426 cm^{-1} [174]. Wartość częstości harmoniczej z pracy [174] jest niższa o około 61 cm^{-1} , natomiast wartość ω_e z pracy [18] jest wyższa jedynie o około 8 cm^{-1} .

Warto także przeanalizować jaki wpływ na wartości stałych spektroskopowych ma uwzględnienie efektu wzbudzeń trzykrotnych (patrz Tab. 12 wyniki FS-CCSD (0,1), FS-CCSDT' (0,1)/Sadlej pVTZ). Wyniki D_e wyznaczone na poziomie FS-CCSD (0,1) (a więc dla funkcji referencyjnej RHF i układu KH^{2-}) odbiegają znacznie od wartości CCSD(UHF), różnica około - 300 cm^{-1} , natomiast po uwzględnieniu operatora T_3 pozostają bliskie sobie (różnica 16 cm^{-1}). Podobnie jak w powyżej opisanym przypadku dotyczącym krzywych energii potencjalnej, jest to związane z niestabilnością przyjętego dwuujemnego układu referencyjnego.

Można zatem zauważyć, że wartość D_e i częstości harmoniczej są niższe w przybliżeniu odpowiednio o 232 cm^{-1} i 13 cm^{-1} w stosunku do tych wartości otrzymanych przy użyciu metody FS-CCSD (0,1). Natomiast w przypadku pozostałych wartości stałych spektroskopowych, R_e i $\omega_e x_e$, efekt wzbudzeń trzykrotnych nie jest szczególnie widoczny.

Wykonane obliczenia pozwoliły również na otrzymanie wartości energii poziomów oscylacyjnych. Na tej podstawie obliczono wartości odstępów energetycznych pomiędzy kolejnymi poziomami (Tab. 13). Wartości uzyskane w niniejszej pracy pozostają w dobrej zgodności z wartościami teoretycznymi z pracy [174].

Tabela 13. Odstępy między poziomami wibracyjnymi ($E_v - E_{v-1}$ (cm^{-1})) dla jonu KH^- dla stanu podstawowego.

| v | $E_v - E_{v-1}$ | Metoda |
|-----|-----------------|---------------------------|
| 0 | 763.7 | FS-CCSD (0,1)/Sadlej pVTZ |
| 0 | 707.0 | [174] |
| 1 | 725.7 | FS-CCSD (0,1)/Sadlej pVTZ |
| 1 | 675.3 | [174] |
| 2 | 689.7 | FS-CCSD (0,1)/Sadlej pVTZ |
| 2 | 644.5 | [174] |
| 3 | 655.4 | FS-CCSD (0,1)/Sadlej pVTZ |
| 3 | 614.7 | [174] |
| 4 | 622.4 | FS-CCSD (0,1)/Sadlej pVTZ |
| 4 | 585.8 | [174] |
| 5 | 590.3 | FS-CCSD (0,1)/Sadlej pVTZ |
| 5 | 557.8 | [174] |
| 6 | 559.0 | FS-CCSD (0,1)/Sadlej pVTZ |
| 6 | 530.9 | [174] |
| 7 | 528.5 | FS-CCSD (0,1)/Sadlej pVTZ |
| 7 | 505.8 | [174] |

3.4 Cząsteczka RbH

Cząsteczka RbH jest układem zamkniętopowłokowym, ale w procesie dysocjacji, podobnie jak w przypadku omawianej wcześniej cząsteczki KH , powstają fragmenty otwartopowłokowe:



Powołując się na to samo uzasadnienie jak w przypadku cząsteczki KH , aby uniknąć prowadzenia obliczeń dla funkcji referencyjnej UHF, zastosujemy strategię, nazwaną wcześniej strategią DEA, w której punktem wyjścia jest jon RbH^{2+} dysocjujący na fragmenty zamkniętopowłokowe:



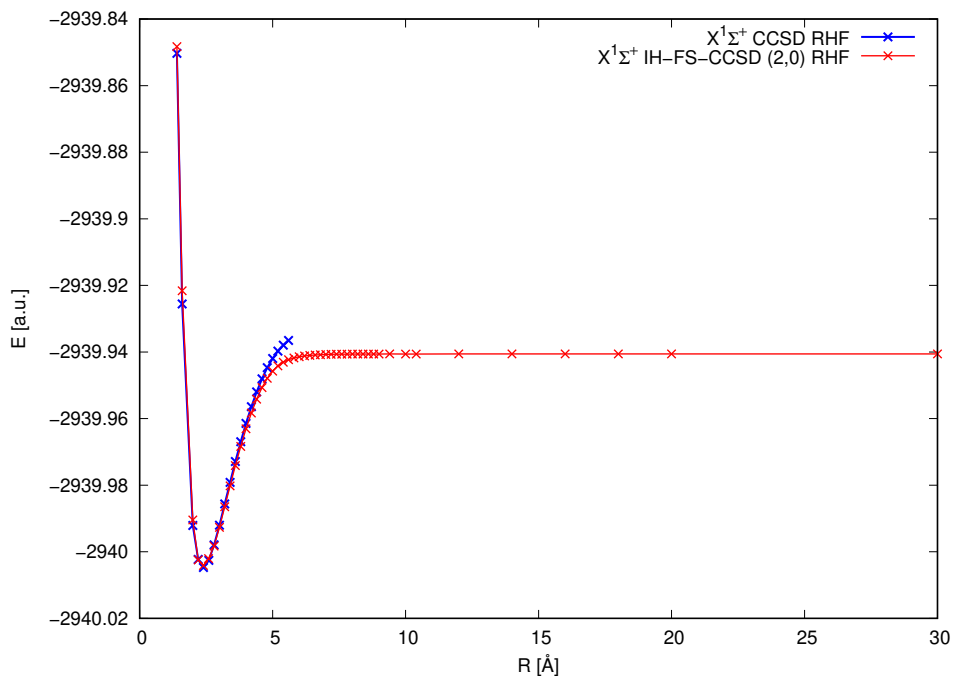
Metodą, która pozwala na uzyskanie wyników odnoszących się do neutralnej molekuly, mimo że przedmiotem obliczeń jest dwudodatni jon, jest metoda FS-CCSD(2,0), wyznaczająca energię i funkcję falową układu po dodaniu dwóch elektronów:



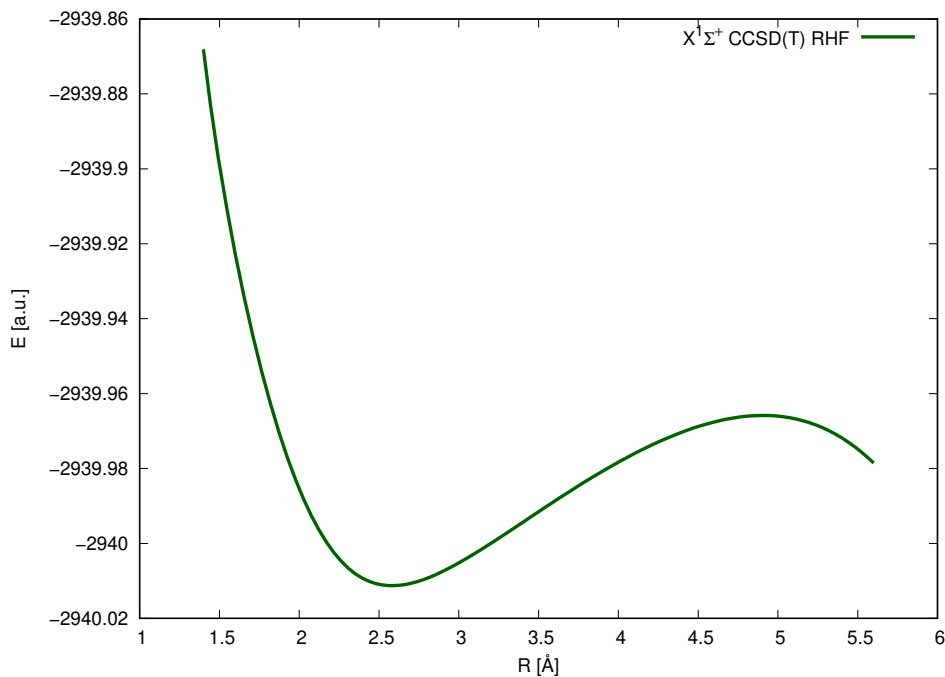
3.4.1 Krzywe energii potencjalnej

Dla cząsteczki RbH wyznaczono krzywe energii potencjalnej przy użyciu metody FS-CCSD (2,0) w bazie unANO-RCC+. Na ich podstawie obliczono wybrane stałe spektroskopowe. W obliczeniach FS-CCSD (2,0) w bazie unANO-RCC+ rozmiar przestrzeni aktywnej był równy 60, tj. przestrzeń aktywną tworzy 60 najniżej leżących orbitali wirtualnych, w związku z tym rozmiar przestrzeni modelowej wynosi 3600.

Krzywą energii potencjalnej dla stanu podstawowego cząsteczki RbH otrzymaną przy użyciu metody FS-CCSD (2,0) w bazie unANO-RCC+ porównano także z krzywą energii potencjalnej wyznaczoną za pomocą standardowej metody CCSD (Rys. 27) i wariantu CCSD(T) (Rys. 28) dla funkcji RHF w tej samej bazie. Jak widzimy, funkcja referencyjna RHF nie pozwala na poprawny opis procesu dysocjacji układu dysocjującego na fragmenty otwartopowłokowe. Wyznaczenie krzywej energii potencjalnej przy użyciu funkcji UHF nie było możliwe ze względu na problemy ze zbieżnością równań, wynikające ze znacznie większego rozmiaru układu niż w cząsteczce KH , gdzie takie obliczenia przeprowadzono, ale tylko dla stanu podstawowego (patrz rozdział 3.1.1 Cząsteczka KH : Krzywe energii potencjalnej).



Rysunek 27: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki RbH dla stanu podstawowego dysocjującego na: $Rb(5s) + H(1s)$ (FS-CCSD (2,0), CCSD/unANO-RCC+)

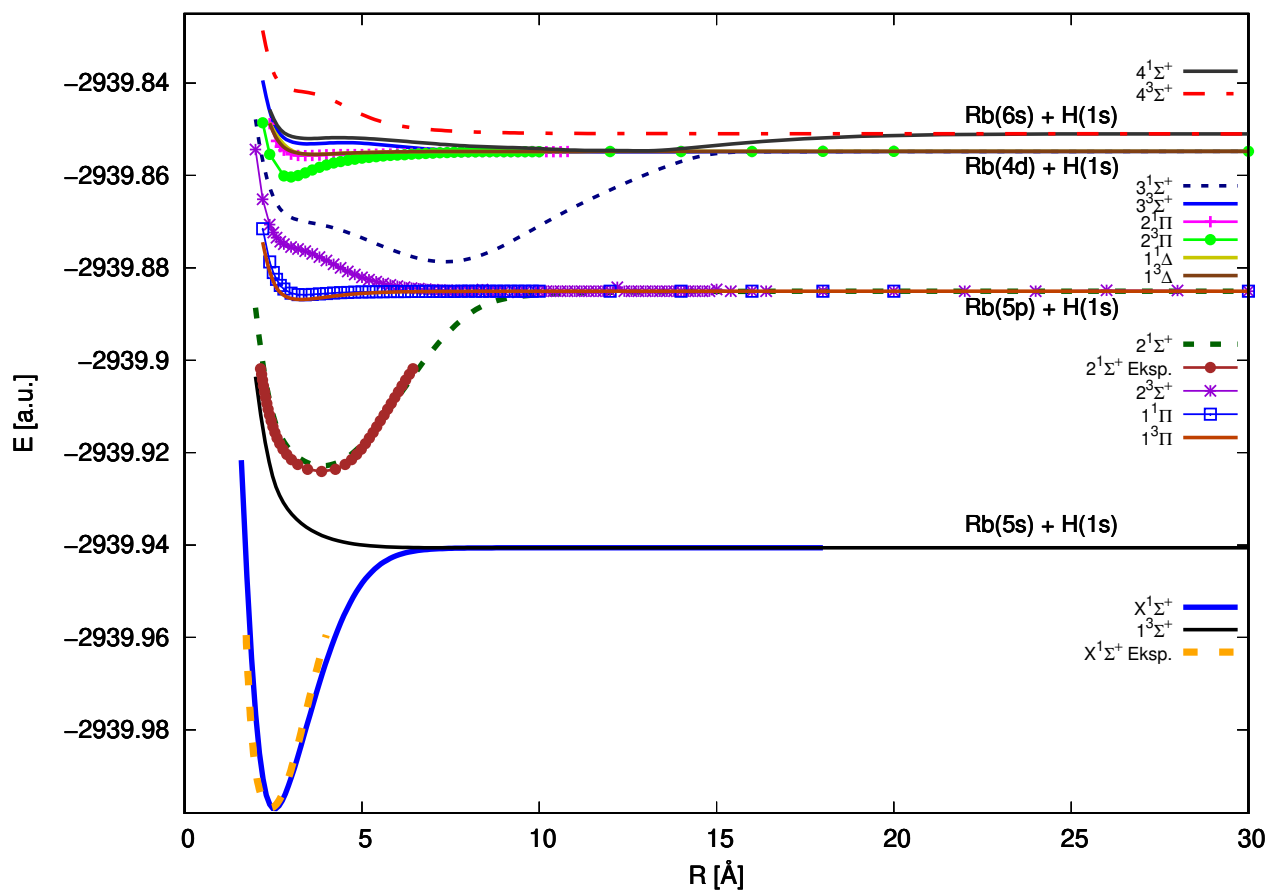


Rysunek 28: Krzywa energii potencjalnej dla cząsteczki RbH dla stanu podstawowego dysocjującego na: $Rb(5s) + H(1s)$ (CCSD(T)/unANO-RCC+)

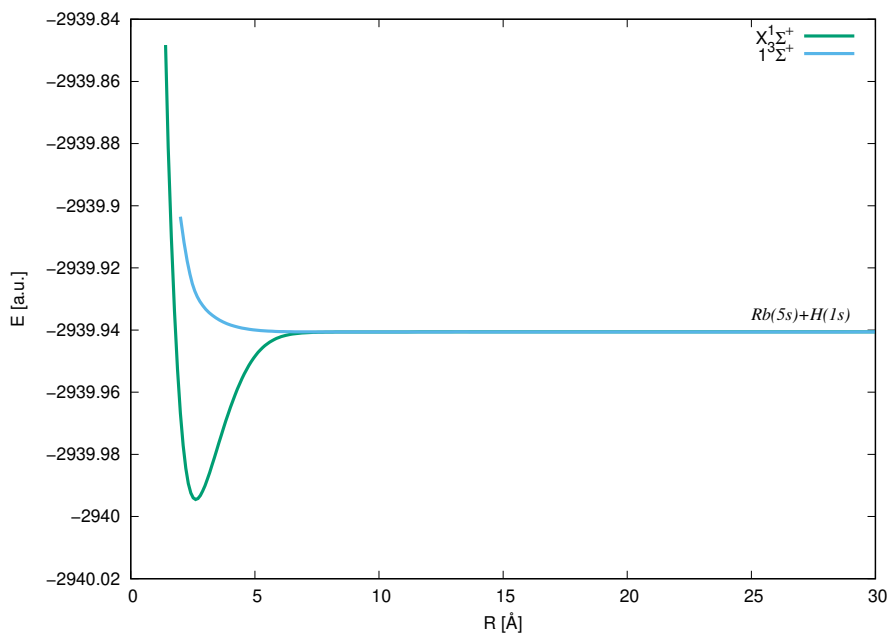
Dla cząsteczki RbH otrzymano krzywe energii potencjalnej dla stanów singletowych i trypletowych (Rys. 29-33) dysocjujących w granicy do następujących konfiguracji atomowych przy użyciu metody FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+:

1. $Rb(5s) + H(1s)$ ($X^1\Sigma^+$, $1^3\Sigma^+$) (Rys. 30)
2. $Rb(5p) + H(1s)$ ($2^1\Sigma^+$, $2^3\Sigma^+$, $1^1\Pi$, $1^3\Pi$) (Rys. 31)
3. $Rb(4d) + H(1s)$ ($3^1\Sigma^+$, $3^3\Sigma^+$, $2^1\Pi$, $2^3\Pi$, $1^1\Delta$, $1^3\Delta$) (Rys. 32)
4. $Rb(6s) + H(1s)$ ($4^1\Sigma^+$, $4^3\Sigma^+$) (Rys. 33)

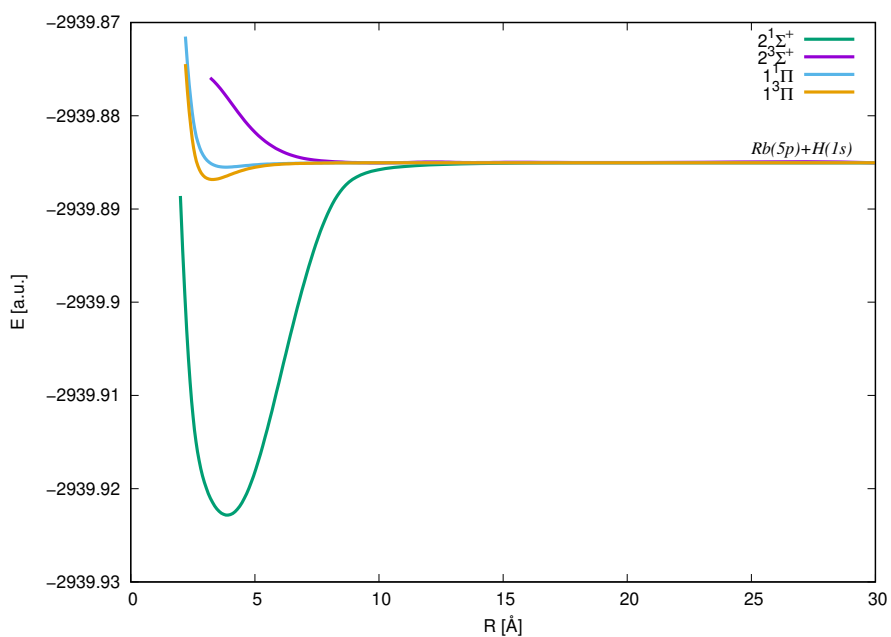
Na Rys. 29 umieszczono wykres zbiorczy dla krzywych energii potencjalnej dla stanu podstawowego i stanów wzbudzonych otrzymanych rozważaną metodą. Krzywą energii potencjalnej dla stanu podstawowego oraz pierwszego singletowego stanu wzbudzonego porównano z eksperymentalnymi krzywymi wyznaczonymi metodą RKR. Wartości niezbędne do wyrysowania obu krzywych eksperymentalnych zostały zaczerpnięte z pracy A. Pardo i inni [25].



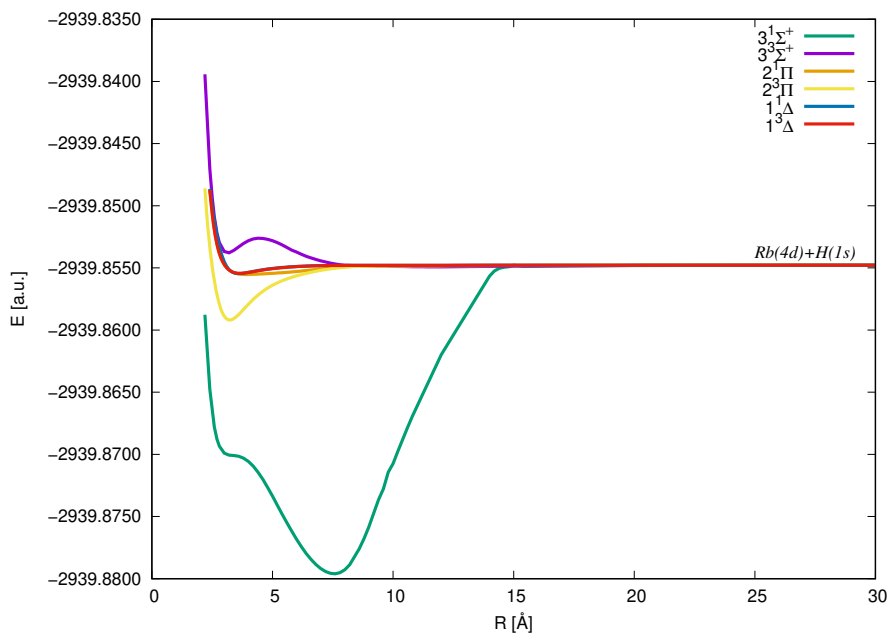
Rysunek 29: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki RbH dla stanu podstawowego i stanów wzbudzonych dysocjujących na: $Rb(5s) + H(1s)$, $Rb(5p) + H(1s)$, $Rb(4d) + H(1s)$, $Rb(6s) + H(1s)$ (FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ oraz RKR [25])



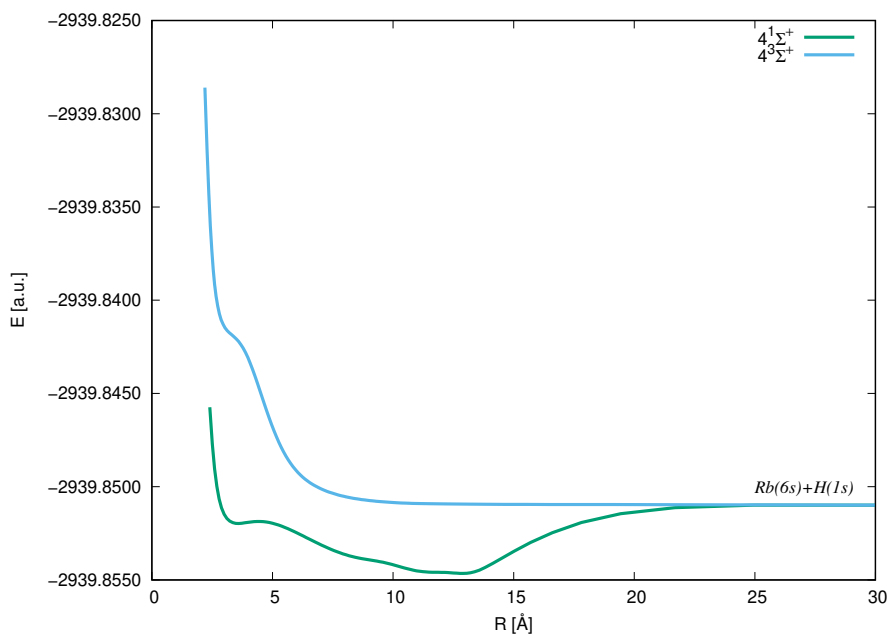
Rysunek 30: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki RbH dla stanów dysocjujących na $Rb(5s) + H(1s)$ (FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+)



Rysunek 31: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki RbH dla stanów wzbudzonych dysocjujących na: $Rb(5p) + H(1s)$ (FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+)



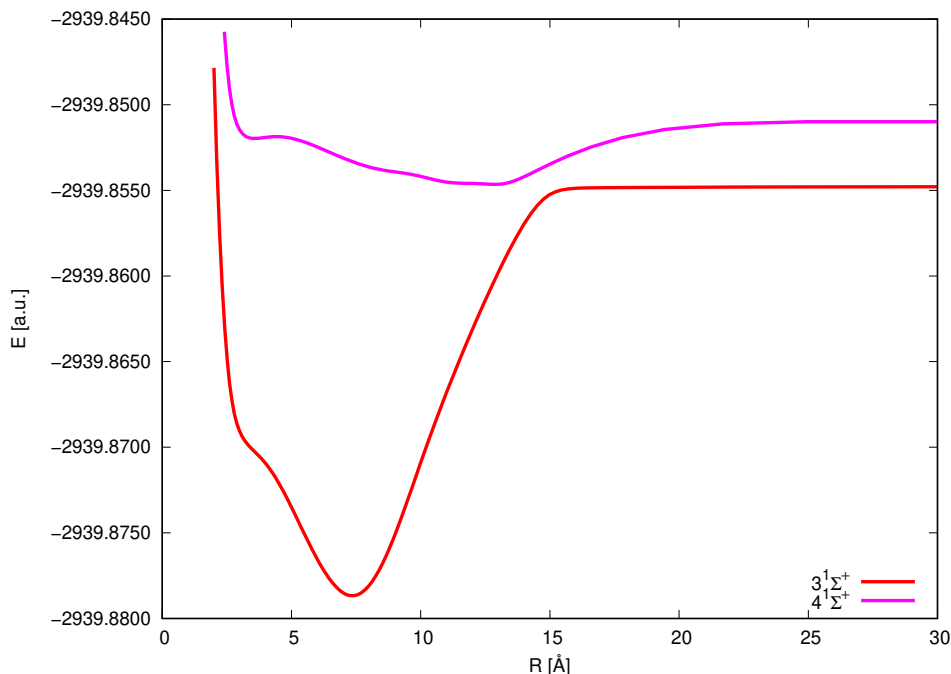
Rysunek 32: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki RbH dla stanów wzbudzonych dysocjujących na: $Rb(4d) + H(1s)$ (FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+)



Rysunek 33: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki RbH dla stanów wzbudzonych dysocjujących na: $Rb(6s) + H(1s)$ (FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+)

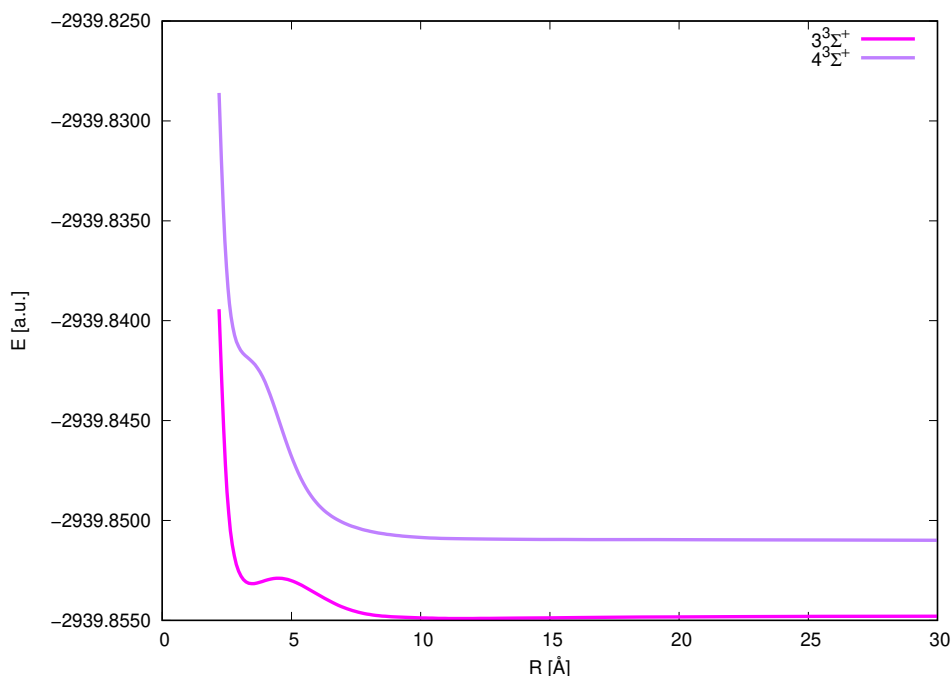
Krzywe energii potencjalnej dla stanu podstawowego oraz stanów $2^1\Sigma^+$, $3^1\Sigma^+$ i $2^3\Pi$ charakteryzują się głęboką studnią potencjału. Krzywe, które mają niestandardowe kształty to $3^1\Sigma^+$, $4^1\Sigma^+$

(Rys. 34) oraz $3^3\Sigma^+$ i $4^3\Sigma^+$ (Rys. 35). Stan o symetrii $4^1\Sigma^+$ posiada podwójne minimum. Powstanie drugich minimów oraz kształty krzywych odbiegające od standardowych, wynikają z reguły *avoided crossing*, której dobrą ilustracją jest ich przebieg dla stanów o symetrii $3^1\Sigma^+$ i $4^1\Sigma^+$, Rys. 34.



Rysunek 34: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki RbH dla stanów wzbudzonych $3^1\Sigma^+$ i $4^1\Sigma^+$ (FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+)

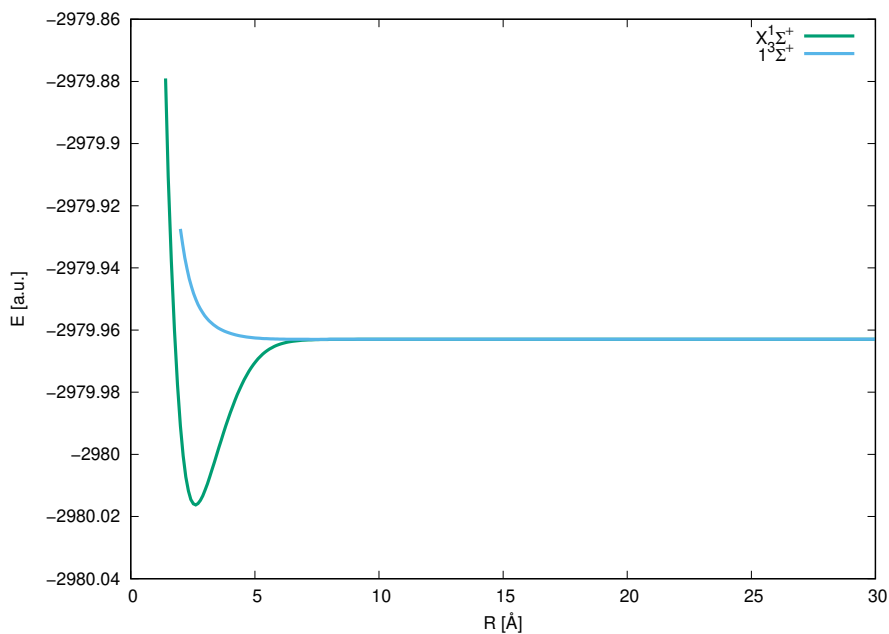
Zbliżają się one do siebie przy długości wiązania równej około 3 \AA (patrz Rys. 34), po czym oddalają się od siebie, w konsekwencji na krzywej $3^1\Sigma^+$ powstaje wypłaszczenie a potem głębokie minimum, natomiast na krzywej $4^1\Sigma^+$ powstaje płytkie minimum. Krzywe te ponownie zbliżają się do siebie przy długości wiązania równej około 13 \AA , wtedy na krzywej $4^1\Sigma^+$ pojawia się drugie, bardzo płytkie minimum.



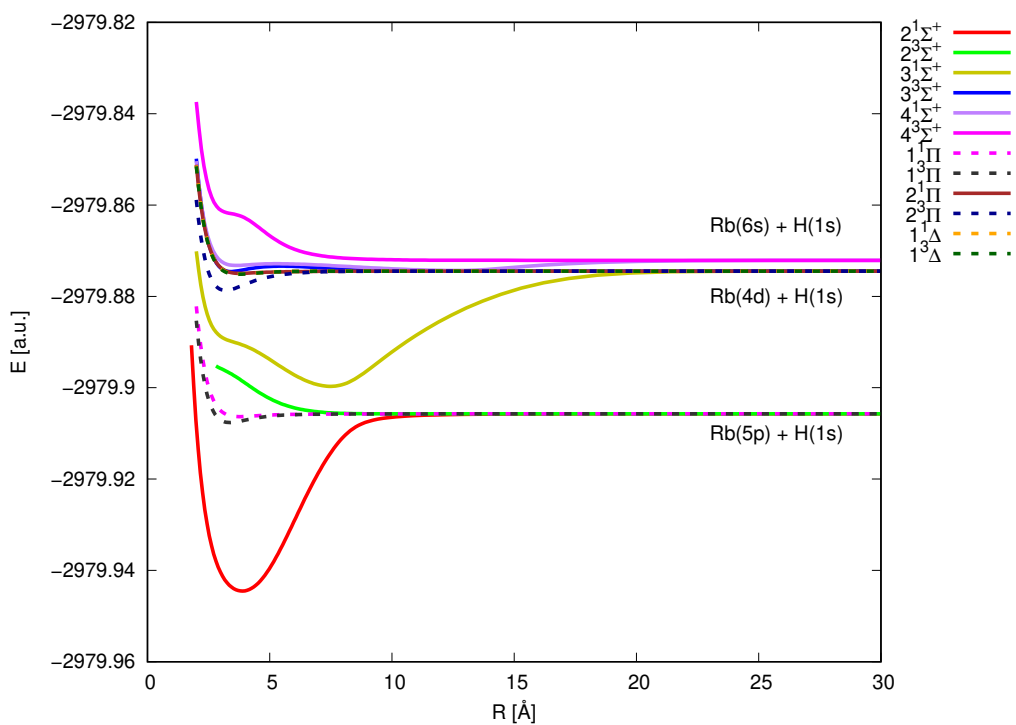
Rysunek 35: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki RbH dla stanów wzbudzonych o symetrii $3^3\Sigma^+$ i $4^3\Sigma^+$ (FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+)

Podobna sytuacja zachodzi dla stanów o symetrii $3^3\Sigma^+$ i $4^3\Sigma^+$ (patrz Rys. 35). Krzywe dla tych stanów zблиżają się do siebie przy długości wiązania wynoszącej około 3 Å i oddalają się od siebie, na krzywej $4^3\Sigma^+$ powstaje ramię, które przechodzi w płytkie minimum, czy raczej plateau aniżeli faktyczne minimum, i krzywa się wypłaszcza. Stan $3^3\Sigma^+$ posiada widoczną barierę potencjału dla $R=4.460$ Å. Jej wysokość ma wartość 262 cm^{-1} względem lokalnego minimum uzyskanego dla $R=3.142$ Å (patrz Rys. 35).

Na Rys. 36 przedstawiono krzywe energii potencjalnej dla stanu podstawowego i stanu wzbudzonego $1^3\Sigma^+$ wyznaczone przy użyciu metody FS-CCSD (2,0) IOTC w bazie SPKRAQZP, natomiast na Rys. 37 – krzywe energii potencjalnej dla pozostałych stanów wzbudzonych, otrzymane przy użyciu tej samej metody i w tej samej bazie. W przypadku baz Sapporo rozmiar przestrzeni aktywnej równy był 36, czyli przestrzeni modelowej – 1296. Jak widać, krzywe te są konsystentne z tymi otrzymanymi w bazie unANO-RCC+.



Rysunek 36: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki RbH dla stanu podstawowego i stanu wzbudzonego dysocjujące na: $Rb(5s) + H(1s)$ (FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP)



Rysunek 37: Krzywe energii potencjalnej dla cząsteczki RbH dla stanów wzbudzonych dysocjujących na: $Rb(5p) + H(1s), Rb(4d) + H(1s), Rb(6s) + H(1s)$ (FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP)

Ponadto w Tab. 15 zebrano wartości energii dla cząsteczki RbH i porównano je z energiami atomowymi, wykazując wymiarową ekstensywność metody FS-CCSD (2,0).

Tabela 15. Porównanie energii molekularnej RbH w granicy dysocjacji z energiami atomowymi w bazie unANO-RCC+ (a.u).

| Konf. H | energia H | Konf. Rb | energia Rb FS-CCSD (1,0) | energia H + Rb | energia RbH $R = \infty$ (200 Å) FS-CCSD (2,0) |
|---------|-----------|----------|-----------------------------|----------------|--|
| 1s | -0.499984 | [Xe] 5s | -2939.440608 | -2939.940592 | -2939.940592 |
| 1s | -0.499984 | [Xe] 5p | -2939.385057 | -2939.885041 | -2939.885041 |
| 1s | -0.499984 | [Xe] 4d | -2939.354801 | -2939.854785 | -2939.854785 |
| 1s | -0.499984 | [Xe] 6s | -2939.350970 | -2939.850954 | -2939.850954 |

W Tab. 16-17 umieszczono wartości energii wzbudzeń dla atomu rubidu, otrzymane w bazie unANO-RCC+ i w bazach Sapporo w celu zilustrowania jakości poszczególnych baz.

Tabela 16. Wartości energii wzbudzeń (eV) dla atomu rubidu otrzymane przy użyciu metody FS-CC (1,0) w bazie unANO-RCC+.

| | FS-CCSD (1,0) | FS-CCSDT (1,0) | FS-CCSDT' (1,0) | Eksp. |
|-------|---------------|----------------|-----------------|--------------|
| 2P | 1.5116 | 1.5102 | 1.5096 | 1.5596 [175] |
| 2D | 2.3349 | 2.3359 | 2.3351 | 2.3997 [175] |
| 2S | 2.4392 | 2.4376 | 2.4359 | 2.4961 [175] |
| 2P | 2.8747 | 2.8730 | 2.8712 | 2.9403 [175] |

Tabela 17. Wartości energii wzbudzeń (eV) dla atomu rubidu otrzymane przy użyciu metod FS-CCSD (1,0), FS-CCSD (1,0) IOTC i FS-CCSD (1,0) DK3 w bazach unANO-RCC+, SPK-AQZP i SPKRAQZP.

| | FS-CCSD (1,0) unANO-RCC+ | FS-CCSD (1,0) IOTC SPK-AQZP | FS-CCSD (1,0) DK3 SPKRAQZP | Eksp. |
|-------|-----------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------|
| 2P | 1.5116 | 1.4929 | 1.5576 | 1.5596 [175] |
| 2D | 2.3349 | 2.3238 | 2.4079 | 2.3997 [175] |
| 2S | 2.4392 | 2.4212 | 2.4722 | 2.4961 [175] |
| 2P | 2.8747 | 2.8950 | 2.9608 | 2.9403 [175] |

3.4.2 Stałe spektroskopowe

W poniższych tabelach (Tab. 18-19) zostały przedstawione wartości stałych spektroskopowych dla stanu podstawowego cząsteczki RbH , obliczone w ramach niniejszej pracy i porównane z wartościami literaturowymi zarówno eksperymentalnymi jak i teoretycznymi.

Dla stanu podstawowego cząsteczki RbH dostępne są w literaturze cztery prace eksperymentalne, wszystkie pochodzące z lat '80 ubiegłego wieku [25–27,176]. Wartości równowagowej długości wiązania, wyznaczone eksperymentalnie, są bardzo do siebie zbliżone we wszystkich pracach i są równe około 3.37 Å. Wartość uzyskana w niniejszej pracy jest wyższa o 0.02 Å, przy czym zawyżony wynik jest efektem uwzględnienia poprawki relatywistycznej, która w tym przypadku jest znacząca i wynosi blisko 0.05 Å. Zatem obliczenia nieuwzględniające efektów relatywistycznych dają wartość R_e , niższą niż wartość eksperymentalna, natomiast poprawka relatywistyczna nieznacznie ją przeszacowuje. Rozrzut wartości doświadczalnej jeżeli chodzi o głębokość studni potencjału dla stanu podstawowego (dostępnej w trzech pracach [26,27,176]) jest dość duży, przekracza 1600 cm⁻¹. Wartość otrzymana w niniejszej pracy mieści się pośrodku wartości doświadczalnych (13545 cm⁻¹), przy czym należy zwrócić uwagę na znaczącą rolę poprawki relatywistycznej sięgającej 2% pełnej wartości. Wartości ω_e dostępne w pracach eksperymentalnych [25–27,176] są wyższe od wartości obliczonej w niniejszej pracy o około 50 cm⁻¹. Natomiast różnica pomiędzy wartością stałej anharmonicznej w niniejszej pracy a danymi eksperymentalnymi [26,27,176] wynosi około 3 cm⁻¹.

Wyniki uzyskane w innych pracach teoretycznych są dość zróżnicowane: dla równowagowej długości wiązania zawierają się one w przedziale od 2.25 Å ([20]) do około 2.48 Å ([23]). Podobnie szeroki rozrzut wyników obserwuje się dla wartości D_e : od 9260 ([20]) do ponad 14800 ([23]). Należy zwrócić uwagę, że dla stanu podstawowego cząsteczki RbH zostały także wykonane obliczenia nie wykorzystujące metody pseudopotencjałowej.

Tabela 18. Stałe spektroskopowe dla stanu podstawowego cząsteczki RbH .

| Sym | R_e (Å) | D_e (cm^{-1}) | ω_e (cm^{-1}) | $\omega_e x_e$ (cm^{-1}) | Metoda |
|------------------|--------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|--|
| $Rb(5s) + H(1s)$ | | | | | |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.340 | 13784.09 | 892.20 | 11.19 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.349 | 14131.20 | 926.01 | 13.87 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.396 | 13892.05 | 920.17 | 13.60 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $X^1\Sigma^+$ | 0.047 | -239.15 | -5.84 | -0.27 | Δ IOTC |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.387 | 13544.94 | 886.36 | 10.92 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.386 | - | 920.27 | 12.60 | CCSD (RHF)/unANO-RCC+ |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.377 | - | 925.16 | 13.09 | CCSD(T) (RHF)/unANO-RCC+ |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.367 | 14240 ± 300 | 937.19 | 14.17 | Eksperyment [176] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.367 | | 936.94 | - | Eksperyment [25] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.368 | 14580 | 936.94 | 14.20 | Eksperyment [26] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.367 | 12808 | 937.10 | 14.28 | Eksperyment [27] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.30 | 14294 | 944.3 | 13.7 | MCSCF pseudopot. [18] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.397 | 14115 | 913 | - | coupled-pair formalizm [24] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.39 | 13227 | 893 | 15.1 | CISD pseudopot. [19] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.27 | 14100 | 870.72 | - | CIPSI pseudopot. [10] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.25 | 9260 | - | - | pseudopot. [20] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.367 | - | 938.5 | 12.02 | T-Rittner pseudopot. [21] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.381 | 13308 | - | - | IDDCI [22] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.375 | 14195 | 971.2 | 29.5 | IDDCI+MP2 [22] |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.482 | 11919.7 | 859.2 | - | CCSD(T) ROHF [23] |
| | | | | | cc-pVDZ-PP |

Tabela 18. Stałe spektroskopowe dla stanu podstawowego cząsteczki RbH - cd.

| Sym | R_e (Å) | D_e (cm^{-1}) | ω_e (cm^{-1}) | $\omega_e x_e$ (cm^{-1}) | Metoda |
|------------------|--------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---|
| $Rb(5s) + H(1s)$ | | | | | |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.466 | 14098.6 | 893.1 | - | CCSD(T) ROHF [23] cc-pVTZ-PP |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.468 | 14602.3 | 892.4 | - | CCSD(T) ROHF [23] cc-pVQZ-PP |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.471 | 14710.7 | 884.8 | - | CCSD(T) ROHF [23] cc-pV5Z-PP |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.474 | 14812 | 880.3 | - | CCSD(T) ROHF [23] CBS (Complete Basis Set) |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.403 | 11608.4 | 887.8 | - | CCSD(T) ROHF [23] wCVDZ-DK |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.370 | 13650.9 | 936.5 | - | CCSD(T) ROHF [23] wCVTZ-DK |
| $X^1\Sigma^+$ | 2.369 | 14098.6 | 937.6 | - | CCSD(T) ROHF [23] wCVQZ-DK |

Wartość D_e w pracy [22] z poprawką MP2 jest najbardziej zbliżona do wartości eksperymentalnych: w porównaniu z pracą [176] różnica wynosi około 45 cm^{-1} , a z pracami [26] i [27] odpowiednio 385 cm^{-1} i 1387 cm^{-1} . Nieco niższe wartości D_e zostały podane w pracach [19] i [22], ich wartości są bliższe najniższej wartości D_e wyznaczonej eksperymentalnie [27]. Natomiast, w przypadku tej stałej spektroskopowej różnice w pracach [18] i [24] w porównaniu z wartościami eksperymentalnymi [26, 27, 176] wahają się pomiędzy 400 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} . Wartości ω_e i $\omega_e x_e$ są do siebie w większości zbliżone w dostępnych pracach teoretycznych oraz są porównywalne z wartościami eksperymentalnymi. Najwyższa wartość $\omega_e x_e$ została podana w pracy [22] w wariancie z poprawką MP2, jest ona wyższa o około 15 cm^{-1} w porównaniu z wartościami eksperymentalnymi [26, 27, 176].

Pierwszy stan wzbudzony (patrz Tab. 19), czyli $1^3\Sigma^+$, tak jak w przypadku cząsteczki KH , posiada bardzo płytkie minimum. Wartości R_e i D_e , zaczerpnięte z pracy [18], różnią się od wartości w niniejszej pracy odpowiednio o około 1.3 Å i 3.76 cm^{-1} . W pracy [10] ten stan został uznany za niewiążący. Dla kolejnego stanu wzbudzonego (Tab. 19), $2^1\Sigma^+$, dostępne są dane eksperymentalne [12, 25, 26, 176]. Wartości R_e znajdujące się w pracach eksperymentalnych niewiele różnią się od wartości obliczonej w niniejszej pracy, różnice wynoszą około 0.1 Å . Wartość energii wiązania jest

wyższa o 445 cm^{-1} od wartości otrzymanej w pracy eksperymentalnej [25]. Wartość T_e , zaczerpnięta z pracy eksperymentalnej [12], jest wyższa o około 800 cm^{-1} . Wartości ω_e i $\omega_e x_e$ zaczerpnięte z prac eksperymentalnych [12,26,176] pozostają w dobrej zgodności z wartościami obliczonymi przy użyciu metody FS-CCSD (2,0). Różnice pomiędzy wartościami wynoszą, odpowiednio dla ω_e i $\omega_e x_e$, około 19 cm^{-1} i 3 cm^{-1} . W pracach teoretycznych [10] i [22] ten stan został również opisany, ponownie wartości R_e nie odbiegają od wartości eksperymentalnych. Wartości D_e mieszczą się pomiędzy wartością D_e otrzymaną eksperymentalnie a wartościami z rozprawy doktorskiej. Wartość adiabatycznej energii wzbudzenia w pracy [10] jest niższa o około 370 cm^{-1} od wartości eksperymentalnej [12]. Również w pracy [22] wartość T_e jest niższa od tej eksperymentalnej, o około 73 cm^{-1} . Stan $2^3\Sigma^+$ został uznany w niniejszej rozprawie doktorskiej za repulsywny, ponieważ krzywa energii potencjalnej zachowuje się analogicznie jakw przypadku cząsteczki KH , minimum obserwowane w okolicy długości wiązania 10 \AA przypomina raczej plateau. Stan ten został uznany za repulsywny także w pracy [10].

Dla pozostałych stanów wzbudzonych, wartości stałych spektroskopowych porównano z danymi z pracy [10] (patrz Tab. 19). Wartości obliczone w niniejszej pracy dla stanów wzbudzonych: $1^1\Pi$, $1^3\Pi$, $3^3\Sigma^+$, $2^1\Pi$, $2^3\Pi$, $4^1\Sigma^+$, $1^1\Delta$ i $1^3\Delta$, pozostają generalnie w dobrej zgodności z danymi dostępnymi w pracy [10]. Jednakże, dla stanu o symetrii $1^1\Pi$, wartość D_e z pracy teoretycznej [10] jest niższa o około 90 cm^{-1} od wartości D_e w niniejszej pracy. Dla stanu o symetrii $2^1\Pi$, także praca [10] podaje dużo niższą wartość D_e , tym razem różnica wynosi około 218 cm^{-1} . Wobec czego, można uznać, że tendencja ta pogłębia się dla wyżej leżących stanów o symetrii $^1\Pi$. Dla stanu $3^1\Sigma^+$ nie ma dostępnych danych, wyniki uzyskane w niniejszej pracy są jedynymi dostępnymi w literaturze.

Tabela 19. Stałe spektroskopowe dla stanów wzbudzonych cząsteczki RbH .

| Sym | R_e (Å) | D_e (cm^{-1}) | ω_e (cm^{-1}) | $\omega_e x_e$ (cm^{-1}) | T_e (cm^{-1}) | Metoda |
|------------------|--------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------|--|
| $Rb(5s) + H(1s)$ | | | | | | |
| $1^3\Sigma^+$ | 7.252 | 3.67 | - | - | 13780.43 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| $1^3\Sigma^+$ | 7.203 | 5.39 | - | - | 14125.81 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $1^3\Sigma^+$ | 7.088 | 5.76 | - | - | 13886.29 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $1^3\Sigma^+$ | -0.115 | 0.37 | - | - | -239.52 | Δ IOTC |
| $1^3\Sigma^+$ | 7.137 | 4.04 | - | - | 13540.91 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $1^3\Sigma^+$ | 5.82 | 2 | - | - | - | MCSCF pseudopot. [18] |
| $1^3\Sigma^+$ | Repulsywny | | | | | CIPSI pseudopot. [10] |
| $Rb(5p) + H(1s)$ | | | | | | |
| $2^1\Sigma^+$ | 4.010 | 8570.61 | 217.52 | -3.74 | 17405.66 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| $2^1\Sigma^+$ | 4.001 | 8515.85 | 210.81 | -4.42 | 17656.84 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $2^1\Sigma^+$ | 3.955 | 8795.56 | 224.54 | -4.05 | 17659.47 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $2^1\Sigma^+$ | -0.046 | 279.71 | 13.73 | 0.37 | 2.63 | Δ IOTC |
| $2^1\Sigma^+$ | 3.964 | 8850.32 | 231.25 | -3.37 | 17408.29 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $2^1\Sigma^+$ | 3.864 | - | 212.46 | -6.33 | - | Eksperyment [176] |
| $2^1\Sigma^+$ | 3.863 | 8405.47 | - | - | - | Eksperyment [25] |
| $2^1\Sigma^+$ | 3.87 | - | 211.74 | -6.47 | - | Eksperyment [26] |
| $2^1\Sigma^+$ | 3.901 | - | 211.7 | - | 18219.8 | Eksperyment [12] |
| $2^1\Sigma^+$ | 3.98 | 8945 | 207.45 | - | 17853 | CIPSI pseudopot. [10] |
| $2^1\Sigma^+$ | 3.81 | 8630.1 | - | - | - | IDDCI [22] |
| $2^1\Sigma^+$ | 3.66 | 8710.8 | 232 | - | 18147 | IDDCI+MP2 [22] |
| $2^3\Sigma^+$ | Repulsywny | | | | | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| $2^3\Sigma^+$ | Repulsywny | | | | | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $2^3\Sigma^+$ | Repulsywny | | | | | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $2^3\Sigma^+$ | Repulsywny | | | | | CIPSI pseudopot. [10] |
| $1^1\Pi$ | 3.347 | 170.48 | 134.55 | 28.19 | 25805.80 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| $1^1\Pi$ | 3.341 | 204.82 | 156.71 | 31.35 | 25967.88 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $1^1\Pi$ | 3.367 | 207.75 | 164.58 | 33.10 | 26247.28 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $1^1\Pi$ | 0.026 | 2.93 | 7.87 | 1.75 | 279.40 | Δ IOTC |
| $1^1\Pi$ | 3.373 | 173.41 | 142.42 | 29.94 | 26085.20 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $1^1\Pi$ | 3.38 | 82 | 159.5 | - | 26716 | CIPSI pseudopot. [10] |

Tabela 19. Stałe spektroskopowe dla stanów wzbudzonych cząsteczki RbH - cd.

| Sym | R_e (Å) | D_e (cm^{-1}) | ω_e (cm^{-1}) | $\omega_e x_e$ (cm^{-1}) | T_e (cm^{-1}) | Metoda |
|-----------------------|--------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------|--|
| <i>Rb(5p) + H(1s)</i> | | | | | | |
| $1^3\Pi$ | 3.076 | 544.78 | 265.85 | 33.10 | 25431.50 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| $1^3\Pi$ | 3.069 | 579.15 | 269.19 | 31.68 | 25593.55 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $1^3\Pi$ | 3.051 | 588.08 | 271.74 | 31.75 | 25866.96 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $1^3\Pi$ | -0.018 | 8.93 | 2.55 | 0.07 | 273.41 | Δ IOTC |
| $1^3\Pi$ | 3.058 | 553.71 | 268.40 | 33.17 | 25704.91 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $1^3\Pi$ | 3.07 | 474.8 | 242.01 | - | 26323.0 | CIPSI pseudopot. [10] |
| <i>Rb(4d) + H(1s)</i> | | | | | | |
| $3^1\Sigma^+$ | 7.567 | 5447.14 | 154.98 | 1.38 | 27169.40 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| $3^1\Sigma^+$ | 7.586 | 5519.98 | 152.56 | 1.04 | 27354.07 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $3^1\Sigma^+$ | 7.578 | 5674.69 | 152.67 | 1.02 | 27638.65 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $3^1\Sigma^+$ | -0.008 | 154.71 | 0.11 | -0.02 | 284.58 | Δ IOTC |
| $3^1\Sigma^+$ | 7.559 | 5601.85 | 155.09 | 1.36 | 27453.94 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $3^3\Sigma^+$ | 3.142 | -217.55 | 230.08 | - | 32834.10 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| $3^3\Sigma^+$ | 3.141 | -130.55 | 219.34 | - | 33004.64 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $3^3\Sigma^+$ | 3.127 | 152.21 | 219.49 | - | 33161.14 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $3^3\Sigma^+$ | -0.014 | | 0.15 | - | 156.50 | Δ IOTC |
| $3^3\Sigma^+$ | 3.128 | | 230.23 | - | 32990.60 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $3^3\Sigma^+$ | 3.09 | 484.8 | 263.39 | - | 32970 | CIPSI pseudopot. [10] |
| $2^1\Pi$ | 3.346 | 202.25 | - | - | 32411.29 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| $2^1\Pi$ | 3.368 | 165.76 | - | - | 32708.33 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $2^1\Pi$ | 3.394 | 187.98 | - | - | 33125.40 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $2^1\Pi$ | 0.026 | 22.22 | - | - | 417.07 | Δ IOTC |
| $2^1\Pi$ | 3.372 | 224.47 | - | - | 32828.36 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $2^1\Pi$ | 3.36 | 6.6 | 150.82 | - | 33448 | CIPSI pseudopot. [10] |
| $2^3\Pi$ | 2.945 | 1220.76 | 316.95 | 22.16 | 31395.78 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| $2^3\Pi$ | 2.906 | 1144.62 | 320.60 | 22.41 | 31729.46 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $2^3\Pi$ | 2.912 | 1156.01 | 318.97 | 22.00 | 32157.37 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $2^3\Pi$ | 0.006 | 11.39 | -1.63 | -0.41 | 427.91 | Δ IOTC |
| $2^3\Pi$ | 2.951 | 1232.15 | 315.32 | 21.75 | 31823.69 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $2^3\Pi$ | 2.84 | 1145 | 362.43 | - | 32310 | CIPSI pseudopot. [10] |

Tabela 19. Stałe spektroskopowe dla stanów wzbudzonych cząsteczki RbH - cd.

| Sym | R_e (Å) | D_e (cm^{-1}) | ω_e (cm^{-1}) | $\omega_e x_e$ (cm^{-1}) | T_e (cm^{-1}) | Metoda |
|-----------------------|--------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------|--|
| <i>Rb(6s) + H(1s)</i> | | | | | | |
| $4^1\Sigma^+$ I min. | 3.206 | 298.27 | 209.42 | - | 32419.72 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| $4^1\Sigma^+$ I min. | 3.205 | 348.30 | 202.56 | - | 33314.91 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $4^1\Sigma^+$ I min. | 3.193 | 352.48 | 200.39 | - | 33479.54 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $4^1\Sigma^+$ I min. | -0.012 | 4.18 | -2.17 | - | 164.63 | Δ IOTC |
| $4^1\Sigma^+$ I min. | 3.194 | 302.45 | 207.25 | - | 32584.35 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $4^1\Sigma^+$ I min. | 3.16 | 167 | 199.8 | - | 34065 | CIPSI pseudopot. [10] |
| $4^1\Sigma^+$ II min. | 12.960 | 836.76 | 28.72 | -1.29 | 32620.76 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| $4^1\Sigma^+$ II min. | 13.348 | 787.78 | 29.52 | -1.38 | 32875.43 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $4^1\Sigma^+$ II min. | 13.574 | 501.30 | 26.98 | -1.35 | 33330.71 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $4^1\Sigma^+$ II min. | 0.226 | -286.48 | -2.54 | 0.03 | 455.28 | Δ IOTC |
| $4^1\Sigma^+$ II min | 13.186 | 550.28 | 26.18 | 1.26 | 33076.04 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $4^3\Sigma^+$ | 3.050 | -1889.47 | 230.08 | - | 35347.00 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| $4^3\Sigma^+$ | 3.034 | -1978.14 | 388.05 | - | 35641.35 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $4^3\Sigma^+$ | 3.004 | -2096.88 | 219.49 | - | 35928.90 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $4^3\Sigma^+$ | -0.03 | -118.74 | -168.56 | - | 287.55 | Δ IOTC |
| $4^3\Sigma^+$ | 3.02 | -2008.21 | 61.52 | - | 35634.55 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $4^3\Sigma^+$ | 2.967 | | 363.46 | - | 36633 | CIPSI pseudopot. [10] |
| <i>Rb(4d) + H(1s)</i> | | | | | | |
| $1^1\Delta$ | 3.317 | 203.19 | 144.68 | - | 32413.35 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| $1^1\Delta$ | 3.320 | 224.27 | 181.91 | 36.33 | 32649.62 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $1^1\Delta$ | 3.289 | 232.96 | 185.63 | 36.92 | 33080.43 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $1^1\Delta$ | -0.031 | 8.49 | 3.72 | 0.59 | 430.51 | Δ IOTC |
| $1^1\Delta$ | 3.286 | 211.68 | 148.40 | | 32843.86 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $1^1\Delta$ | 3.27 | 114 | 188.6 | | 33341 | CIPSI pseudopot. [10] |
| $1^3\Delta$ | 3.304 | 212.17 | 148.38 | 27.59 | 32404.37 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| $1^3\Delta$ | 3.307 | 233.27 | 185.97 | 36.55 | 32640.82 | FS-CCSD (2,0)/SPK-AQZP |
| $1^3\Delta$ | 3.291 | 242.00 | 159.73 | | 33071.39 | FS-CCSD (2,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $1^3\Delta$ | -0.0159 | 8.73 | 11.35 | | 430.57 | Δ IOTC |
| $1^3\Delta$ | 3.29 | 220.9 | 159.73 | | 32834.94 | FS-CCSD (2,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $1^3\Delta$ | 3.29 | 112 | 185.2 | | 33343 | CIPSI pseudopot. [10] |

Ponadto, obliczono wartości stałej rotacyjnej w poszczególnych stanach wibracyjnych dla stanu podstawowego i porównano z wartościami eksperymentalnymi [25] (Tab. 20). MAE wynosi 0.1 cm^{-1} , więc odtwarzalność wartości eksperymentalnych poprzez metodę FS-CCSD (2,0) jest bardzo dobra.

Tabela 20. Wartości stałej rotacyjnej $B_v(\text{cm}^{-1})$ w poszczególnych stanach wibracyjnych dla cząsteczki RbH dla stanu podstawowego.

| v | B_v | Δ | Metoda |
|-----|-------|----------|--------------------------|
| 0 | 3.0 | 0.0 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 0 | 3.0 | | Eksp. [25] |
| 1 | 2.8 | -0.1 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 1 | 2.9 | | Eksp. [25] |
| 2 | 2.7 | -0.1 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 2 | 2.8 | | Eksp. [25] |
| 3 | 2.7 | -0.1 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 3 | 2.8 | | Eksp. [25] |
| 4 | 2.6 | -0.1 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 4 | 2.7 | | Eksp. [25] |
| 5 | 2.5 | -0.1 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 5 | 2.6 | | Eksp. [25] |
| 6 | 2.5 | -0.1 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 6 | 2.6 | | Eksp. [25] |
| 7 | 2.4 | -0.1 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 7 | 2.5 | | Eksp. [25] |
| 8 | 2.3 | -0.1 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 8 | 2.4 | | Eksp. [25] |
| 9 | 2.3 | -0.1 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 9 | 2.4 | | Eksp. [25] |
| 10 | 2.2 | -0.1 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 10 | 2.3 | | Eksp. [25] |
| 11 | 2.2 | 0.0 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 11 | 2.2 | | Eksp. [25] |
| 12 | 2.1 | -0.1 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |
| 12 | 2.2 | | Eksp. [25] |
| | MAE | 0.1 | FS-CCSD (2,0)/unANO-RCC+ |

3.5 Jon RbH^+

W produktach dysocjacji otwartopowłokowego jonu RbH^+ znajduje się fragment otwartopowłokowy:



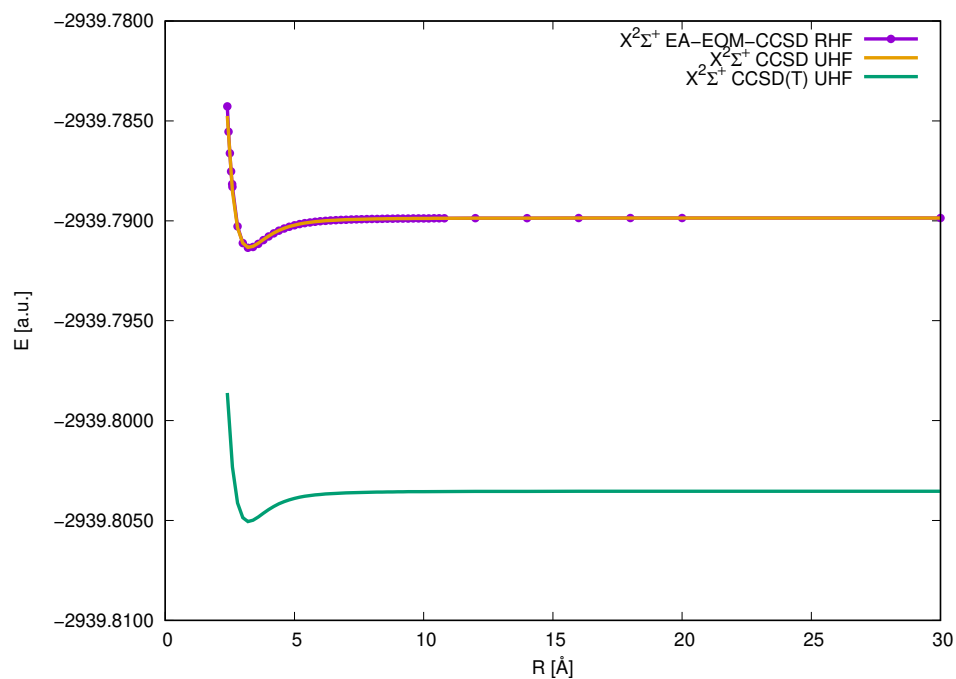
Metoda dedykowana dla tego typu obliczeń w ramach teorii CC, podobnie jak w przypadku jonu KH^+ , to EE-EOM-CC lub FS-CC (1,1) realizowana dla funkcji referencyjnej UHF. Celem uniknięcia problemów powiązanych z użyciem tej właśnie funkcji (źle zdefiniowany spin, problemy ze zbieżnością) korzysta się ze strategii EA, w którym punktem wyjścia jest dwudodatni jon RbH^{2+} . Schemat EA dla jonu RbH^+ :



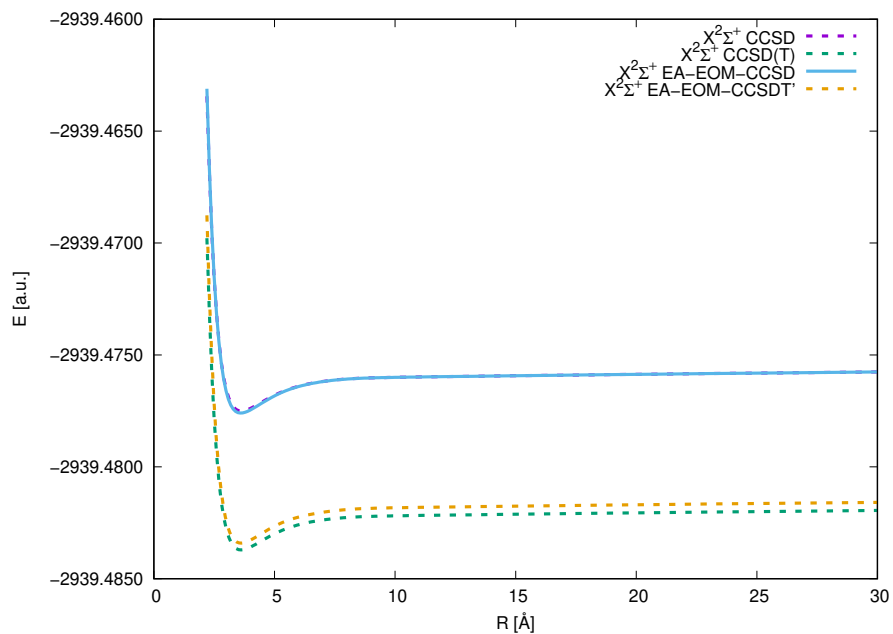
3.5.1 Krzywe energii potencjalnej

Do obliczenia energii dla jonu RbH^+ skorzystano z metody FS-CCSD (1,0) w bazie unANO-RCC+ dla funkcji referencyjnej RHF. Efekty relatywistyczne uwzględniono przy użyciu metody IOTC oraz DK3 w bazach Sapporo.

Dla stanu podstawowego porównano krzywą energii potencjalnej uzyskaną standardową metodą CCSD UHF z krzywą uzyskaną metodą FS-CCSD (1,0) (Rys. 38). Na Rys. 38 umieszczono również krzywą energii potencjalnej otrzymaną poprzez metodę CCSD(T) dla funkcji UHF. Mimo, że metoda CCSD UHF pozwala na uzyskanie krzywej energii potencjalnej, nie jest preferowanym wyborem, ze względu na konieczność wykonywania obliczeń przy użyciu niewygodnej funkcji referencyjnej UHF. W celu oszacowania efektu wzbudzeń trzykrotnych wykonano także obliczenia przy użyciu metody FS-CCSDT' (1,0) RHF w bazie unPBS+ i wyznaczono krzywe energii potencjalnej (Rys. 39-41).

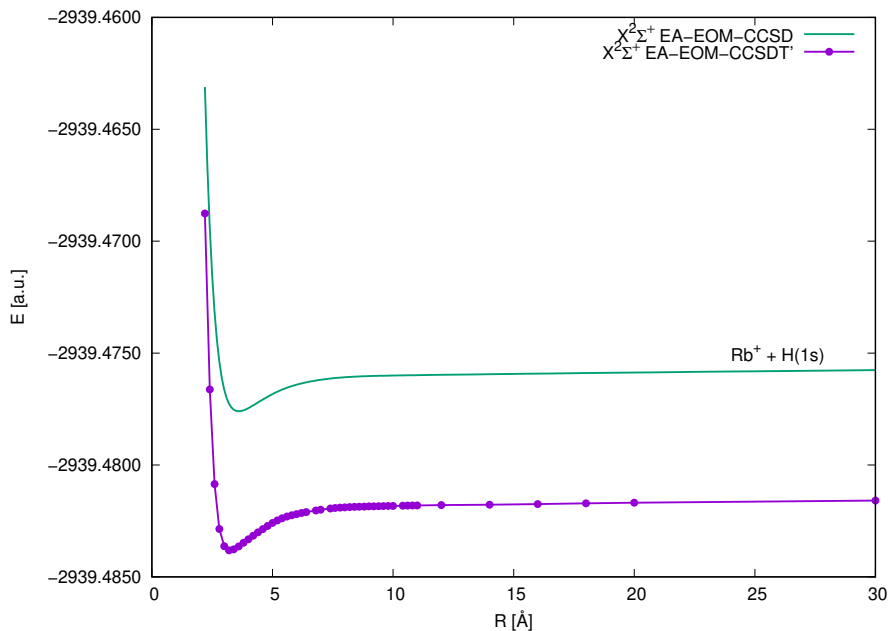


Rysunek 38: Krzywe energii potencjalnej dla jonu RbH^+ dla stanu podstawowego dysocjującego na: $Rb^+ + H(1s)$ (FS-CCSD (1,0) RHF (oznaczone na rys. jako EA-EOM-CCSD), CCSD UHF, CCSD(T) UHF/unANO-RCC+)

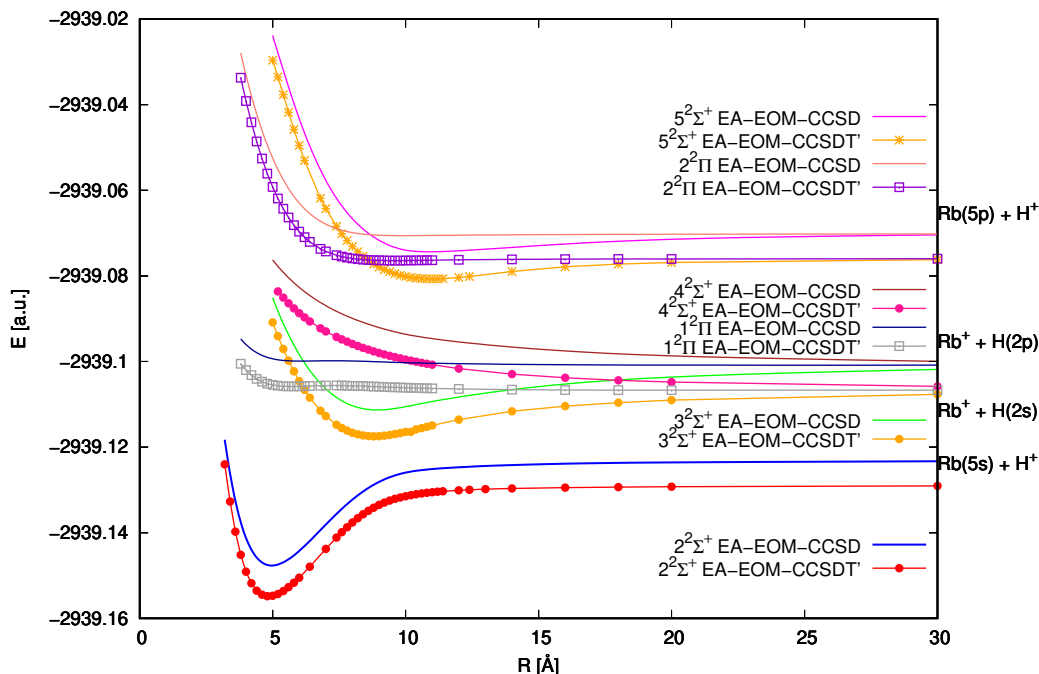


Rysunek 39: Krzywe energii potencjalnej dla jonu RbH^+ dla stanu podstawowego dysocjującego na: $Rb^+ + H(1s)$ (CCSD UHF, CCSD(T) UHF, FS-CCSD (1,0) RHF (oznaczone na rys. jako EA-EOM-CCSD), FS-CCSDT' (1,0) RHF (oznaczone na rys. jako EA-EOM-CCSDT')/unPBS+)

Na Rys. 40-41 porównano ze sobą, odpowiednio krzywe energii potencjalnej dla stanu podstawowego i stanów wzbudzonych, otrzymane metodą FS-CCSD (1,0), z krzywymi wyznaczonymi przy użyciu metody FS-CCSDT' (1,0) w bazie unPBS+. Krzywe energii potencjalnej z uwzględnieniem efektu wzbudzeń trzykrotnych mają poprawny kształt i lepiej odtwarzają korelację elektronową.



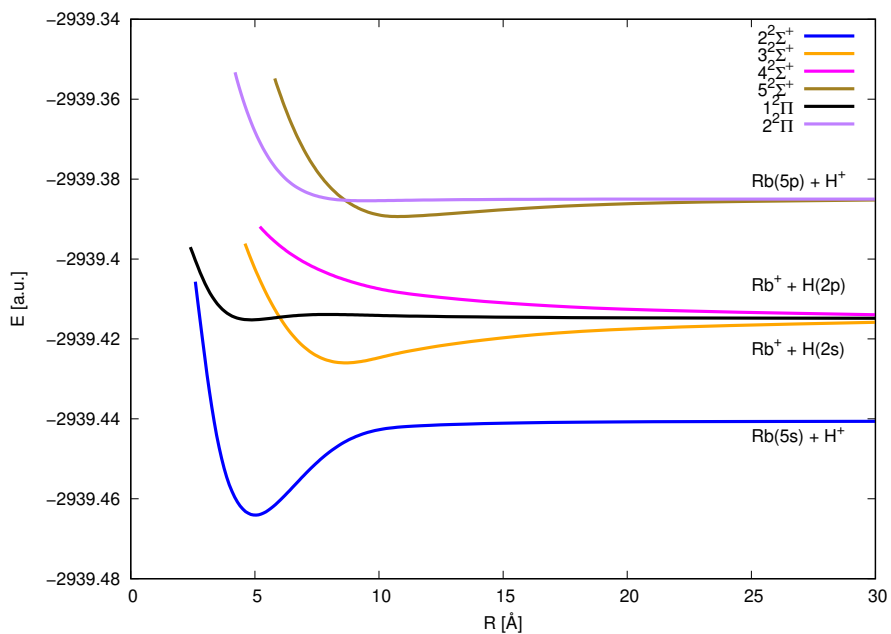
Rysunek 40: Krzywe energii potencjalnej dla jonu RbH^+ dla stanu podstawowego dysocjującego na: $Rb^+ + H(1s)$ (FS-CCSD (1,0) (oznaczone na rys. jako EA-EOM-CCSD), FS-CCSDT' (1,0) (oznaczone na rys. jako EA-EOM-CCSDT')/unPBS+)



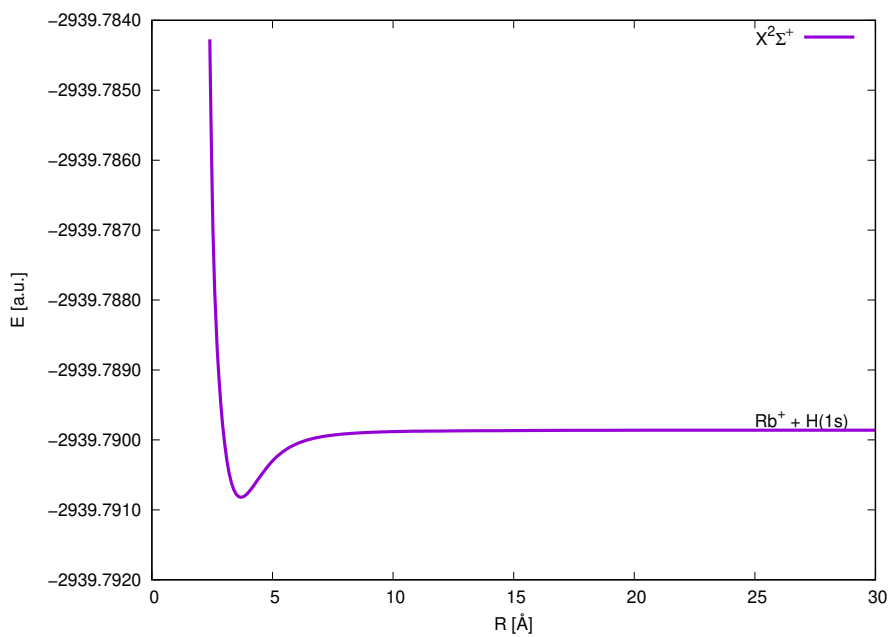
Rysunek 41: Krzywe energii potencjalnej dla jonu RbH^+ dla stanów wzbudzonych dysocjujących na: $Rb(5s) + H^+$, $Rb^+ + H(2s)$, $Rb^+ + H(2p)$, $Rb(5p) + H^+$ (FS-CCSD (1,0) (oznaczone na rys. jako EA-EOM-CCSD), FS-CCSDT' (1,0) (oznaczone na rys. jako EA-EOM-CCSDT')/unPBS+)

Następnie uzyskano krzywe energii potencjalnej dla jonu RbH^+ dla stanu podstawowego i stanów wzbudzonych (patrz Rys. 42-46) na podstawie metody FS-CCSD (1,0) w bazie unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących w granicy do następujących konfiguracji atomowych:

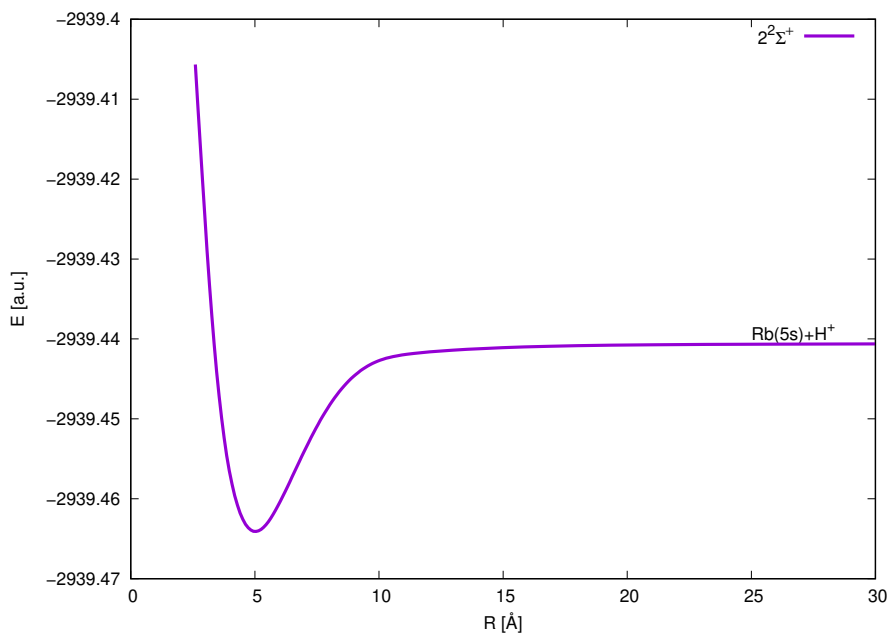
1. $Rb^+ + H(1s)$ ($X^2\Sigma^+$) (Rys. 43)
2. $Rb(5s) + H^+$ ($2^2\Sigma^+$) (Rys. 44)
3. $Rb^+ + H(2s)$ ($3^2\Sigma^+$) (Rys. 45)
4. $Rb^+ + H(2p)$ ($4^2\Sigma^+$, $1^2\Pi$) (Rys. 45)
5. $Rb(5p) + H^+$ ($5^2\Sigma^+$, $2^2\Pi$) (Rys. 46)



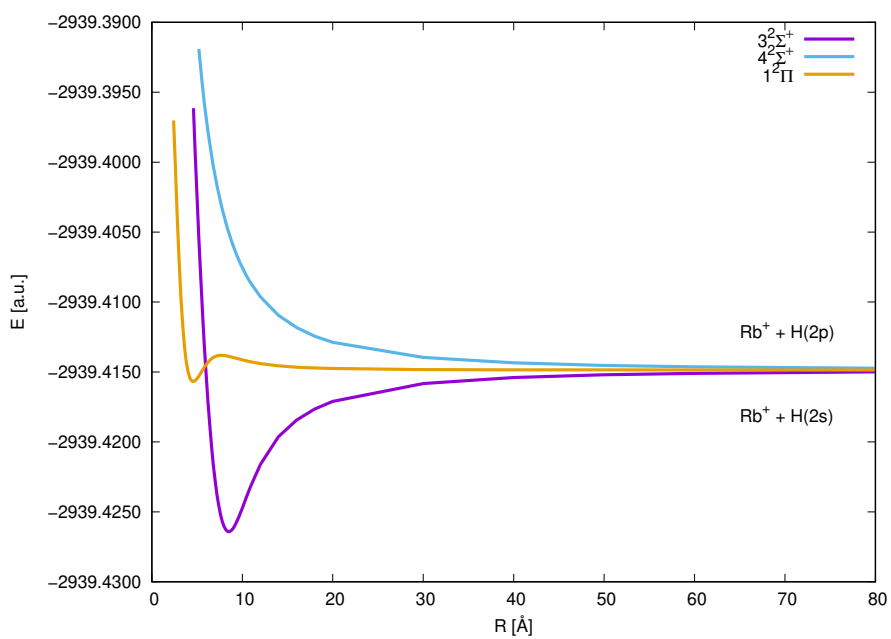
Rysunek 42: Krzywa energii potencjalnej dla jonu RbH^+ dla stanów wzbudzonych dysocjujących na: $Rb(5s) + H^+$, $Rb^+ + H(2s)$, $Rb^+ + H(2p)$, $Rb(5p) + H^+$ (FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+)



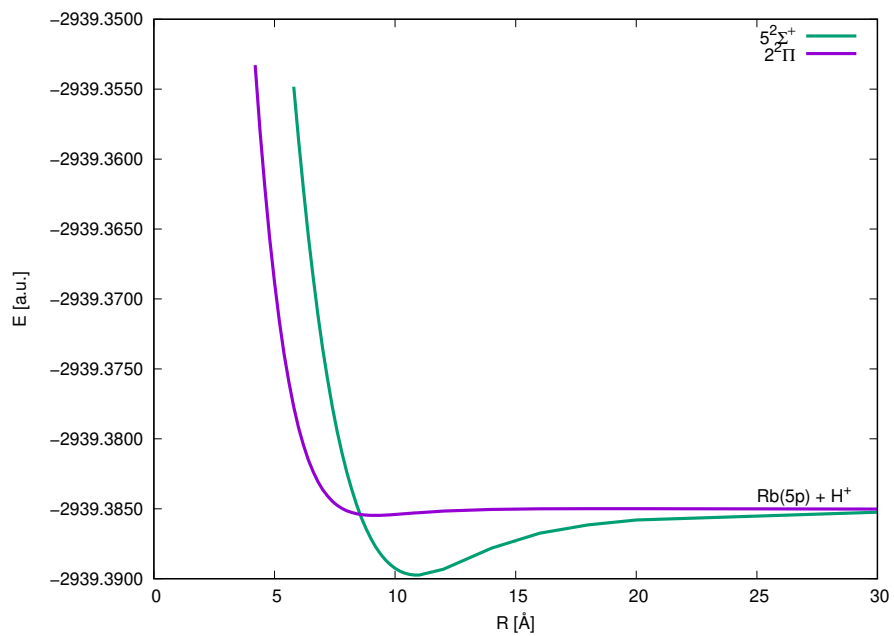
Rysunek 43: Krzywa energii potencjalnej dla jonu RbH^+ dla stanu podstawowego dysocjującego na: $Rb^+ + H(1s)$ (FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+)



Rysunek 44: Krzywa energii potencjalnej dla jonu RbH^+ dla stanu wzbudzonego dysocjującego na: $Rb(5s) + H^+$ (FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+)

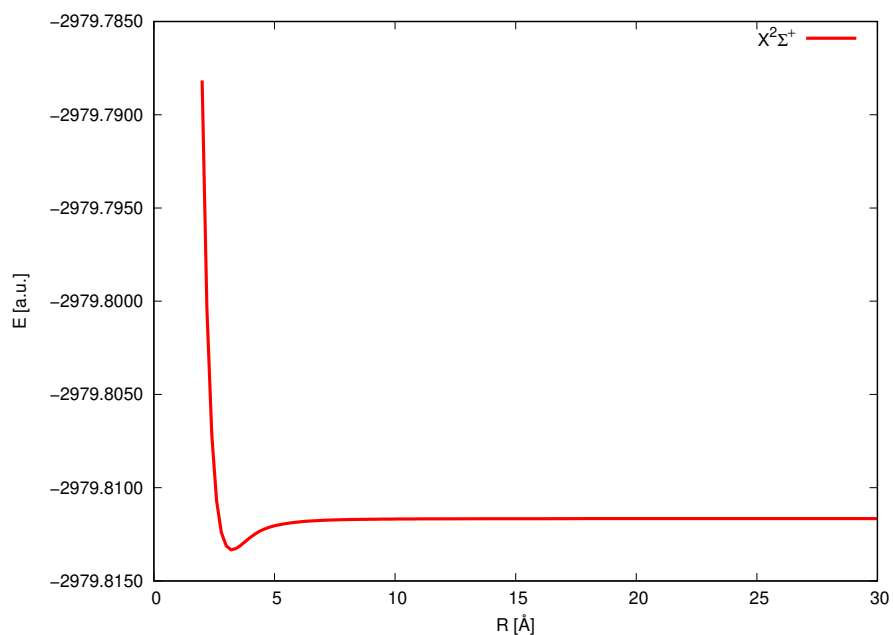


Rysunek 45: Krzywe energii potencjalnej dla jonu RbH^+ dla stanów wzbudzonych dysocjujących na: $Rb^+ + H(2s)$ oraz $Rb^+ + H(2p)$ (FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+)

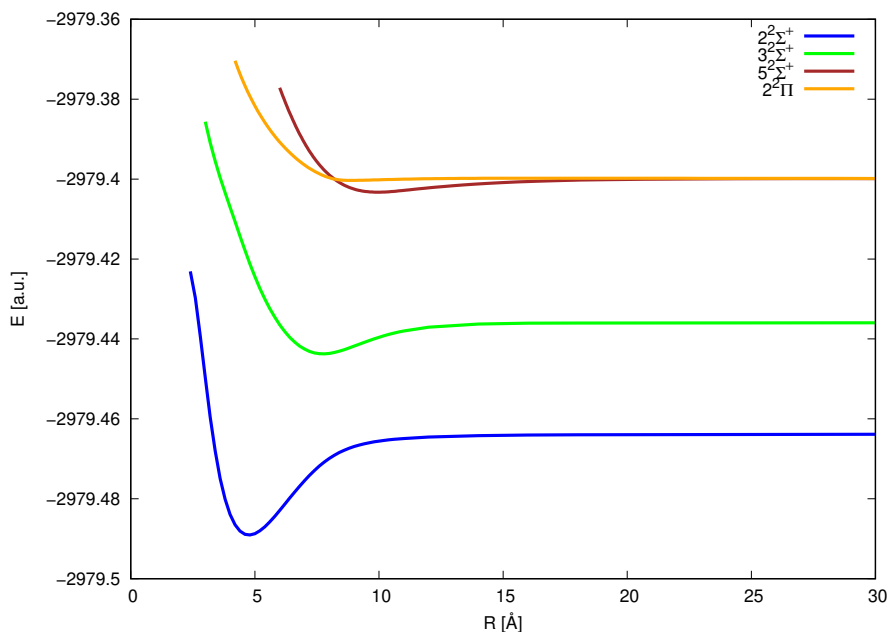


Rysunek 46: Krzywe energii potencjalnej dla jonu RbH^+ dla stanów wzbudzonych dysocjujących na: $Rb(5p) + H^+$ (FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+)

Wyznaczono również krzywe energii potencjalnej i na ich podstawie obliczono wybrane stałe spektroskopowe przy użyciu metod inkorporujących wzbudzenia trzykrotne (FS-CCSDT' (1,0)), patrz Rys. 40-41. Krzywe energii potencjalnej wyznaczone przy użyciu metody FS-CCSD (1,0) IOTC w bazie SPKRAQZP zaprezentowano na Rys. 47-48. Kształt tych krzywych odpowiada kształtowi tych uzyskanych w bazie unANO-RCC+.



Rysunek 47: Krzywe energii potencjalnej dla jonu RbH^+ dla stanu podstawowego dysocjującego na: $Rb^+ + H(1s)$ (FS-CCSD (1,0) IOTC/SPKRAQZP)



Rysunek 48: Krzywe energii potencjalnej dla jonu RbH^+ dla stanów wzbudzonych: $2^2\Sigma^+$, $3^2\Sigma^+$, $5^2\Sigma^+$, $2^2\Pi$ (FS-CCSD (1,0) IOTC/SPKRAQZP)

W Tab. 21 umieszczono porównanie energii jonu RbH^+ w granicy dysocjacji z energiami atomowymi w bazie unANO-RCC+, udowadniając, że użyta metoda FS-CCSD (1,0) jest wymiarowo ekstensywna.

Tabela 21. Porównanie energii jonu RbH^+ w granicy dysocjacji z energiami atomowymi w bazie unANO-RCC+ (a.u.)

| Granica dysocjacji | Rb FS-CCSD (1,0) | Rb^+ CCSD | $Rb^+ + H^a$ $Rb + H^+$ energia | RbH^+ energia $R = \infty$ (200 \AA) FS-CCSD (1,0) |
|--------------------|-----------------------|----------------|---------------------------------------|--|
| $Rb^+ + H(1s)$ | - | -2939.289876 | -2939.789860 | -2939.789860 |
| $Rb(5s) + H^+$ | -2939.440608 | - | -2939.440608 | -2939.440608 |
| $Rb^+ + H(2s)$ | - | -2939.289876 | -2939.414859 | -2939.414859 |
| $Rb^+ + H(2p)$ | - | -2939.289876 | -2939.414859 | -2939.414859 |
| $Rb(5p) + H^+$ | -2939.385057 | - | -2939.385057 | -2939.385057 |

^a H(1s): -0.499984 a.u.; H(2s), H(2p): -0.124983 a.u.

3.5.2 Stałe spektroskopowe

W poniższych tabelach (Tab. 22-23) przedstawione są wybrane stałe spektroskopowe obliczone dla jonu RbH^+ przy użyciu metody FS-CCSD (1,0), FS-CCSDT (1,0) i FS-CCSDT' (1,0), a dla stanu podstawowego także te uzyskane wariantami CCSD i CCSD(T). Otrzymane wartości, skorygowane o wartości poprawek relatywistycznych (Δ_{IOTC}), porównano z dostępnymi danymi literaturowymi. Podobnie jak w przypadku jonu KH^+ , większość teoretycznych wyników literaturowych uzyskano przy użyciu metody efektywnych potencjałów, redukującej liczbę elektronów w układzie.

Wartości teoretycznie otrzymanych stałych spektroskopowych dla stanu podstawowego (Tab. 22) dla jonu RbH^+ pojawiają się w pięciu pracach [3,157,161,177,178]. Wartości podane przez autorów pracy [157] znacznie różnią się od wartości R_e i D_e obliczonych na podstawie metody FS-CCSD (1,0). Wartość R_e jest wyższa o prawie 4 Å od wartości w niniejszej pracy, natomiast głębokość studni potencjału jest niższa o 237 cm^{-1} . Również, wartość D_e zaczerpnięta z publikacji [3], bardzo odbiega od wartości w niniejszej pracy. Wartość D_e jest dużo wyższa, aż o ponad 5160 cm^{-1} od tej obliczonej w rozprawie doktorskiej. Wartości D_e dostępne w pracach [177] oraz [178] są zbliżone do tych w niniejszej rozprawie doktorskiej. Autorzy publikacji [177] uzyskali wartość D_e większą o niecałe 16 cm^{-1} , do wykonania obliczeń użyto metody efektywnych potencjałów. Również, w pracy [178], bazującej na metodzie ECP, wartość ta jest wyższa - o około 85 cm^{-1} . Wartości częstości harmonicznego zaczerpnięte z literatury [161,178] są nieznacznie wyższe aniżeli wartość obliczona w rozprawie doktorskiej.

Tabela 22. Stałe spektroskopowe dla satnu podstawowego jonu RbH^+ .

| Sym | R_e (Å) | D_e (cm^{-1}) | ω_e (cm^{-1}) | $\omega_e x_e$ (cm^{-1}) | Metoda |
|----------------|--------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|--|
| $Rb^+ + H(1s)$ | | | | | |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.241 | 328.62 | 189.09 | 29.17 | FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+ |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.252 | 361.25 | 209.65 | 32.64 | FS-CCSD (1,0)/SPK-AQZP |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.238 | 366.85 | 211.28 | 32.63 | FS-CCSD (1,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.238 | 366.86 | 211.32 | 32.63 | FS-CCSD (1,0) DK3/SPKRAQZP |
| $X^2\Sigma^+$ | -0.014 | 5.60 | 1.63 | -0.01 | Δ IOTC |
| $X^2\Sigma^+$ | -0.014 | 5.61 | 1.67 | -0.01 | Δ DK3 |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.227 | 334.22 | 190.72 | 29.16 | FS-CCSD (1,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.237 | 334.23 | 190.76 | 29.16 | FS-CCSD (1,0) + Δ DK3/unANO-RCC+ |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.225 | 505.15 | 162.76 | 15.86 | FS-CCSD (1,0)/unPBS+ |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.235 | 500.08 | 161.38 | 15.76 | FS-CCSDT' (1,0)/unPBS+ |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.232 | 484.82 | 154.15 | | FS-CCSDT (1,0)/unPBS+ |
| $X^2\Sigma^+$ | 0.01 | -5.07 | -1.38 | -0.1 | ΔT_3^a |
| $X^2\Sigma^+$ | 0.001 | -20.33 | -8.61 | | ΔT_3^b |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.241 | 323.28 | 190.60 | 30.25 | CCSD/unANO-RCC+ |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.226 | 333.40 | 194.70 | 30.60 | CCSD(T)/unANO-RCC+ |
| $X^2\Sigma^+$ | 7.09 | 96.79 | - | - | pseudopot. [157] |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.09 | 350 | - | - | pseudopot. [177] |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.23 | 419.41 | 241.97 | - | MRCISD + RECP [161] |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.08 | 5500.7 | - | - | pseudopot. [3] |
| $X^2\Sigma^+$ | 3.09 | - | 238.5 | - | pseudopot. [178] |

^a Wartości oszacowane na podstawie różnicy pomiędzy wartościami otrzymanymi przy użyciu metod FS-CCSDT' (1,0) i FS-CCSD (1,0)

^b Wartości oszacowane na podstawie różnicy pomiędzy wartościami otrzymanymi przy użyciu metod FS-CCSDT (1,0) i FS-CCSD (1,0)

Dla pierwszego stanu wzbudzonego (patrz Tab. 23) wartości wybranych stałych spektroskopowych można znaleźć w pracach [3, 157, 161, 164, 165, 178]. Wartości równowagowej długości wiązania w dostępnych pracach teoretycznych są do siebie zbliżone, różnice pomiędzy wartościami z tych prac

a niniejszą pracą mieszczą się w przedziale od około 0.002 Å do 0.8 Å. W pracach [3,157,161,164,165] podano wartości D_e , najbardziej zbliżona do tej obliczonej w niniejszej rozprawie doktorskiej jest wartość zaczerpnięta z publikacji [164]. Różnica w tym przypadku wynosi jedynie około 29 cm^{-1} . Autorzy prac [157] i [165] podają wartości D_e niższe o odpowiednio 1423 i 1020 cm^{-1} . Natomiast wartości zaczerpnięte z prac [161] i [3] są wyższe od wartości z niniejszej pracy o odpowiednio około 246 i 45 cm^{-1} . Wartość ω_e umieszczona w pracy z 2012 roku [161] jest wyższa o ponad 2700 cm^{-1} od tej obliczonej w niniejszej rozprawie doktorskiej. Natomiast wartość ta w publikacji [178] jest niższa o jedynie 4.7 cm^{-1} od wartości w niniejszej pracy. Wartości adiabatycznej energii wzbudzenia są zbliżone do siebie zarówno w obu pracach teoretycznych [161,178] (różnica wynosi około 400 cm^{-1}), jak i do wartości T_e otrzymanej w ramach niniejszych badań.

Tabela 23. Stałe spektroskopowe dla stanów wzbudzonych jonu RbH^+ .

| Sym | R_e (Å) | D_e (cm^{-1}) | ω_e (cm^{-1}) | $\omega_e x_e$ (cm^{-1}) | T_e (cm^{-1}) | Metoda |
|----------------|--------------|-------------------------------|------------------------------------|--|-------------------------------|--|
| $Rb(5s) + H^+$ | | | | | | |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.776 | 5709.92 | 309.27 | 3.39 | 71270.55 | FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+ |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.788 | 5790.88 | 313.71 | 3.08 | 71442.43 | FS-CCSD (1,0)/SPKRAQZP |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.760 | 5536.94 | 312.85 | 3.16 | 71164.51 | FS-CCSD (1,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.760 | 5536.98 | 312.85 | 3.16 | 71165.92 | FS-CCSD (1,0) DK3/SPKRAQZP |
| $2^2\Sigma^+$ | -0.028 | -253.94 | -0.86 | 0.08 | -277.92 | Δ IOTC |
| $2^2\Sigma^+$ | -0.028 | -253.90 | -0.86 | 0.08 | -276.51 | Δ DK3 |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.748 | 5455.98 | 308.41 | 3.47 | 70992.63 | FS-CCSD (1,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.748 | 5456.02 | 308.41 | 3.47 | 70994.04 | FS-CCSD (1,0) + Δ DK3/unANO-RCC+ |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.850 | 5667.11 | 276.52 | 2.16 | 72197.55 | FS-CCSD (1,0)/unPBS+ |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.851 | 5670.35 | 276.40 | 2.16 | 72204.75 | FS-CCSDT' (1,0)/unPBS+ |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.856 | 5695.58 | 277.68 | | | FS-CCSDT (1,0)/unPBS+ |
| $2^2\Sigma^+$ | 0.001 | 3.24 | -0.12 | 0 | 7.2 | $\Delta T'_3$ ^a |
| $2^2\Sigma^+$ | 0.006 | 28.47 | 1.16 | | | ΔT_3 ^b |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.66 | 4032.8 | - | - | - | pseudopot. [157] |
| $2^2\Sigma^+$ | 5.50 | 4436 | - | - | - | PVB pseudopot. [165] |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.69 | 5484.6 | - | - | - | pseudopot. [164] |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.87 | 5702.34 | 3064.91 | - | 71517.1 | MRCISD + RECP [161] |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.54 | 5500.7 | - | - | - | pseudopot. [3] |
| $2^2\Sigma^+$ | 4.75 | - | 303.7 | - | 71115.1 | pseudopot. [178] |

Kolejny wiążący stan wzbudzony to $3^2\Sigma^+$, opisany w trzech pracach teoretycznych - [157, 161, 178]. Wartości równowagowej długości wiązania, częstości harmonicznej i adiabatycznej energii wzbudzenia nie odbiegają znacznie od wartości obliczonych w niniejszej pracy. Wartość D_e zaczerpnięta z pracy [157] jest niższa o około 137 cm^{-1} od tej obliczonej w niniejszej rozprawie doktorskiej, natomiast wartość w publikacji [161] jest niższa o ponad 1180 cm^{-1} . Wartości ω_e oraz T_e dostępne w pracach [161] i [178] są do siebie zbliżone, wartości z drugiej wymienionej publikacji są bliższe wynikom otrzymanym w rozprawie doktorskiej. Stan $4^2\Sigma^+$ jest repulsywny, co potwierdzają również autorzy pracy [157] i [178].

Tabela 23. Stałe spektroskopowe dla stanów wzbudzonych jonu RbH^+ - cd.

| Sym | R_e (Å) | D_e (cm^{-1}) | ω_e (cm^{-1}) | $\omega_e x_e$ (cm^{-1}) | T_e (cm^{-1}) | Metoda |
|----------------|--------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------|--|
| $Rb^+ + H(2s)$ | | | | | | |
| $3^2\Sigma^+$ | 8.507 | 2537.43 | 132.84 | 2.34 | 80094.40 | FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+ |
| $3^2\Sigma^+$ | 7.898 | 1527.03 | 159.16 | 3.50 | 81290.21 | FS-CCSD (1,0)/SPKRAQZP |
| $3^2\Sigma^+$ | 7.741 | 1707.86 | 166.98 | 3.31 | 81114.24 | FS-CCSD (1,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $3^2\Sigma^+$ | 7.741 | 1707.91 | 166.99 | 3.31 | 81115.89 | FS-CCSD (1,0) DK3/SPKRAQZP |
| $3^2\Sigma^+$ | -0.157 | 180.83 | 7.82 | -0.19 | -175.97 | Δ IOTC |
| $3^2\Sigma^+$ | -0.157 | 180.88 | 7.83 | -0.19 | -174.32 | Δ DK3 |
| $3^2\Sigma^+$ | 8.350 | 2718.26 | 140.66 | 2.15 | 79918.43 | FS-CCSD (1,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $3^2\Sigma^+$ | 8.350 | 2718.31 | 140.67 | 2.15 | 79920.08 | FS-CCSD (1,0) + Δ DK3/unANO-RCC+ |
| $3^2\Sigma^+$ | 8.809 | 2382.48 | 124.09 | 2.27 | 80407.06 | FS-CCSD (1,0)/unPBS+ |
| $3^2\Sigma^+$ | 8.811 | 2378.67 | 122.04 | 2.09 | 80405.64 | FS-CCSDT' (1,0)/unPBS+ |
| $3^2\Sigma^+$ | 8.846 | 2348.58 | 121.31 | | | FS-CCSDT (1,0)/unPBS+ |
| $3^2\Sigma^+$ | 0.002 | -3.81 | -2.05 | -0.18 | -1.42 | $\Delta T'_3$ ^a |
| $3^2\Sigma^+$ | 0.037 | -33.90 | -2.78 | | | ΔT_3 ^b |
| $3^2\Sigma^+$ | 8.15 | 2581 | - | - | - | pseudopot. [157] |
| $3^2\Sigma^+$ | 8.68 | 1532.45 | 129.05 | - | 80292.5 | MRCISD + RECP [161] |
| $3^2\Sigma^+$ | 8.36 | - | 141.4 | - | 80075.1 | pseudopot. [178] |

Tabela 23. Stałe spektroskopowe dla stanów wzbudzonych jonu RbH^+ - cd.

| Sym | R_e (Å) | D_e (cm^{-1}) | ω_e (cm^{-1}) | $\omega_e x_e$ (cm^{-1}) | T_e (cm^{-1}) | Metoda |
|----------------|--------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------|--|
| $Rb^+ + H(2p)$ | | | | | | |
| $4^2\Sigma^+$ | Repulsywny | - | - | - | - | FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+ |
| $4^2\Sigma^+$ | Repulsywny | - | - | - | - | pseudopot. [157] |
| $4^2\Sigma^+$ | Repulsywny | - | - | - | - | pseudopot. [178] |
| $1^2\Pi$ | 4.570 | 181.95 | 153.36 | 10.44 | 82449.88 | FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+ |
| $1^2\Pi$ | 4.74 | - | 140.6 | - | 82454.7 | pseudopot. [178] |
| $Rb(5p) + H^+$ | | | | | | |
| $5^2\Sigma^+$ | 10.915 | 1028.28 | 80.07 | 1.62 | 88144.21 | FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+ |
| $5^2\Sigma^+$ | 9.858 | 794.41 | 98.48 | 2.24 | 89945.01 | FS-CCSD (1,0)/SPKRAQZP |
| $5^2\Sigma^+$ | 9.829 | 807.02 | 101.31 | 1.72 | 89940.81 | FS-CCSD (1,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $5^2\Sigma^+$ | 9.829 | 807.02 | 101.30 | 1.71 | 89940.81 | FS-CCSD (1,0) DK3/SPKRAQZP |
| $5^2\Sigma^+$ | -0.029 | 12.61 | 2.83 | -0.52 | -4.20 | Δ IOTC |
| $5^2\Sigma^+$ | -0.029 | 12.61 | 2.82 | -0.53 | -4.20 | Δ DK3 |
| $5^2\Sigma^+$ | 10.886 | 1040.89 | 82.90 | 1.1 | 88140.01 | FS-CCSD (1,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $5^2\Sigma^+$ | 10.886 | 1040.89 | 82.89 | 1.09 | 88140.01 | FS-CCSD (1,0) + Δ DK3/unANO-RCC+ |
| $5^2\Sigma^+$ | 11.025 | 1037.52 | 80.14 | 1.58 | 88471.24 | FS-CCSD (1,0)/unPBS+ |
| $5^2\Sigma^+$ | 11.021 | 1038.77 | 80.39 | 1.57 | 88473.97 | FS-CCSDT' (1,0)/unPBS+ |
| $5^2\Sigma^+$ | 11.028 | 1041.38 | 78.09 | | | FS-CCSDT (1,0)/unPBS+ |
| $5^2\Sigma^+$ | -0.004 | 1.25 | 0.25 | -0.01 | 2.37 | $\Delta T'_3$ ^a |
| $5^2\Sigma^+$ | 0.003 | 3.86 | -2.05 | | | ΔT_3 ^b |
| $5^2\Sigma^+$ | 12.17 | 371.01 | - | - | - | pseudopot. [157] |
| $5^2\Sigma^+$ | 10.79 | - | 84.5 | - | 88275.5 | pseudopot. [178] |
| $2^2\Pi$ | 9.167 | 91.82 | 46.28 | 4.92 | 89080.82 | FS-CCSD (1,0)/unANO-RCC+ |
| $2^2\Pi$ | 8.321 | 150.18 | - | - | 90591.20 | FS-CCSD (1,0)/SPK-AQZP |
| $2^2\Pi$ | 8.304 | 154.73 | - | - | 90593.19 | FS-CCSD (1,0) IOTC/SPKRAQZP |
| $2^2\Pi$ | -0.017 | 4.55 | - | - | 1.99 | Δ IOTC |
| $2^2\Pi$ | 9.15 | 96.37 | - | - | 89082.81 | FS-CCSD (1,0) + Δ IOTC/unANO-RCC+ |
| $2^2\Pi$ | 9.600 | 98.09 | 37.65 | 4.90 | 89410.77 | FS-CCSD (1,0)/unPBS+ |
| $2^2\Pi$ | 9.610 | 98.54 | 35.71 | 4.15 | 89414.17 | FS-CCSDT' (1,0)/unPBS+ |
| $2^2\Pi$ | 9.586 | 100.52 | 35.76 | | | FS-CCSDT (1,0)/unPBS+ |
| $2^2\Pi$ | 0.01 | 0.45 | -1.94 | -0.75 | 3.4 | $\Delta T'_3$ ^a |
| $2^2\Pi$ | 0.256 | 2.43 | -1.89 | | | ΔT_3 ^b |
| $2^2\Pi$ | 8.84 | - | 49.2 | - | 89217.9 | pseudopot. [178] |

^a Wartości oszacowane na podstawie różnicy pomiędzy wartościami otrzymanymi przy użyciu metod FS-CCSDT' (1,0) i FS-CCSD (1,0)

^b Wartości oszacowane na podstawie różnicy pomiędzy wartościami otrzymanymi przy użyciu metod FS-CCSDT (1,0) i FS-CCSD (1,0)

Najwyżej leżącym analizowanym stanem wzbudzonym o symetrii $^2\Sigma^+$ jest stan $5^2\Sigma^+$, obliczone wartości stałych spektroskopowych zostały porównane z wartościami z prac [157] i [178]. Pomędzy wartościami R_e zaczerpniętymi z literatury występują pewne rozbieżności, wartość z pracy [157] jest wyższa od wartości z pracy [178] o ponad 1 Å. Ta ostatnia jest zbliżona do wartości otrzymanej w niniejszej pracy, różnica wynosi około 0.1 Å. Wartość D_e otrzymana w pracy [157] znacznie różni się od tej obliczonej w niniejszej pracy - jest niższa o około 700 cm^{-1} . Pozostałe wartości stałych spektroskopowych, t.j. ω_e i T_e dostępne w pracy [178], są zbliżone do tych uzyskanych w niniejszej rozprawie doktorskiej.

Wartości stałych spektroskopowych dla stanu $1^2\Pi$ zostały porównane z wartościami z publikacji [178], są one do siebie zbliżone. Stan $2^2\Pi$ jest stanem słabo wiążącym, co potwierdzają dane zaczerpnięte z pracy [178].

3.6 Jon RbH^-

W przypadku jonu RbH^- mamy tę samą sytuację jak w omawianym poprzednio anionie KH^- , tzn. zarówno struktura równowagowa jak i jeden z produktów dysocjacji zawierają nieparzystą liczbę elektronów:



Podobnie jak poprzednio, najlepszym wyjściem przy wyznaczaniu krzywych energii potencjalnej, jest zaadaptowanie jako układ referencyjny dwuujemnego jonu RbH^{2-} , który stanowi układ zamkniętopowłokowy i także są produkty jego dysocjacji:



Umożliwia to wykonanie obliczeń dla funkcji referencyjnej typu RHF. Podobnie jak w przypadku jonu KH^- wyniki odnoszące się do jonu RbH^- dla dwuujemnej struktury referencyjnej uzyskuje się przy zastosowaniu metody wyznaczającej potencjały jonizacji, co w przypadku wieloreferencyjnej

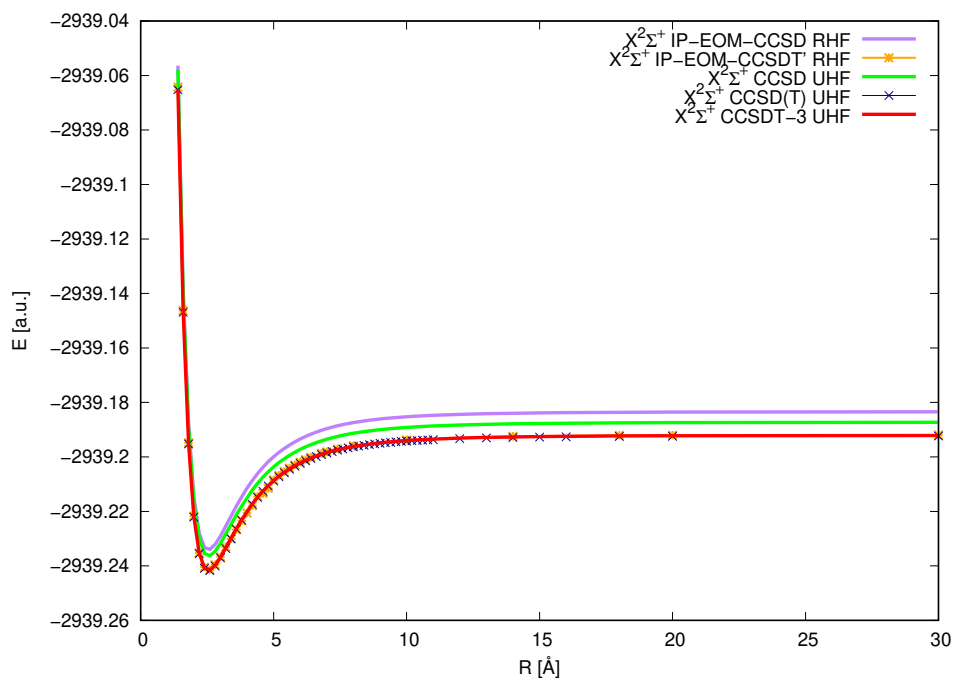
metody CC sformułowanej w przestrzeni Focka, sprowadza się do wykonania obliczeń w sektorze (0,1):



Ponieważ przedmiotem obliczeń w niniejszym przypadku był tylko stan podstawowy, podjęto próbę zastosowania metod opartych na funkcji UHF i osiągnięto pozytywny wynik nawet dla punktów odległych od położenia równowagi.

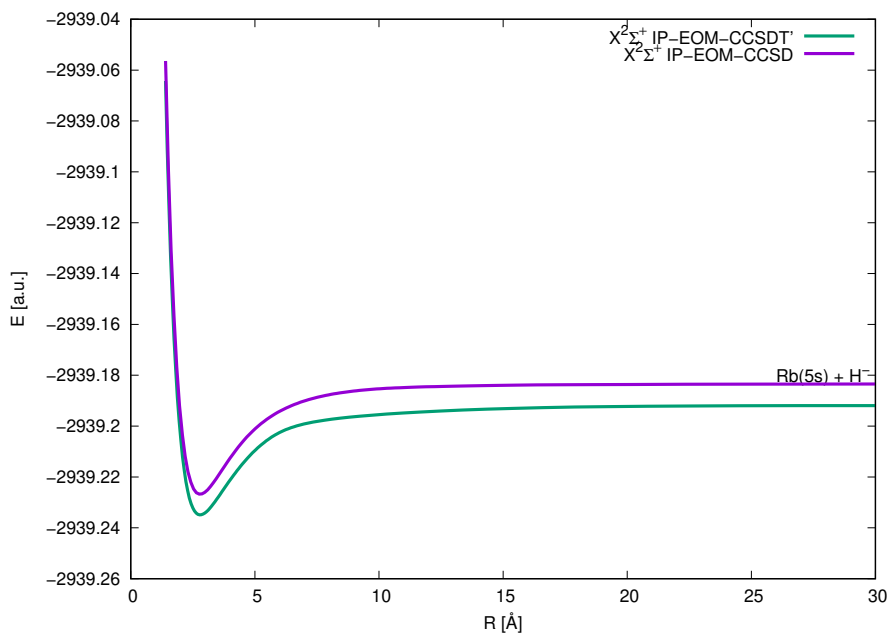
3.6.1 Krzywe energii potencjalnej

Dla jonu RbH^- wyznaczono krzywą energii potencjalnej przy użyciu metody FS-CCSD (0,1) w bazie Sadleja pVTZ, którą porównano z krzywymi energii potencjalnej uzyskanymi standardowymi wariantami CC w tej samej bazie. Opis dysocjacji wiązania poprzez standardowe metody CCSD czy też CCSDT-3, zastosowane do funkcji UHF jest także zadowalający (patrz Rys. 49), Oszacowano również efekt wzbudzeń trzykrotnych przy użyciu metody FS-CCSDT' (0,1). Jak można zauważyć (patrz Rys. 50), krzywa energii potencjalnej wyznaczona na bazie metody FS-CCSDT' (0,1) odpowiada kształtem krzywej wyznaczonej przy użyciu metody FS-CCSD (0,1) i jest konsyistentna z krzywą otrzymaną metodą standardową CCSDT-3 UHF (Rys. 51).

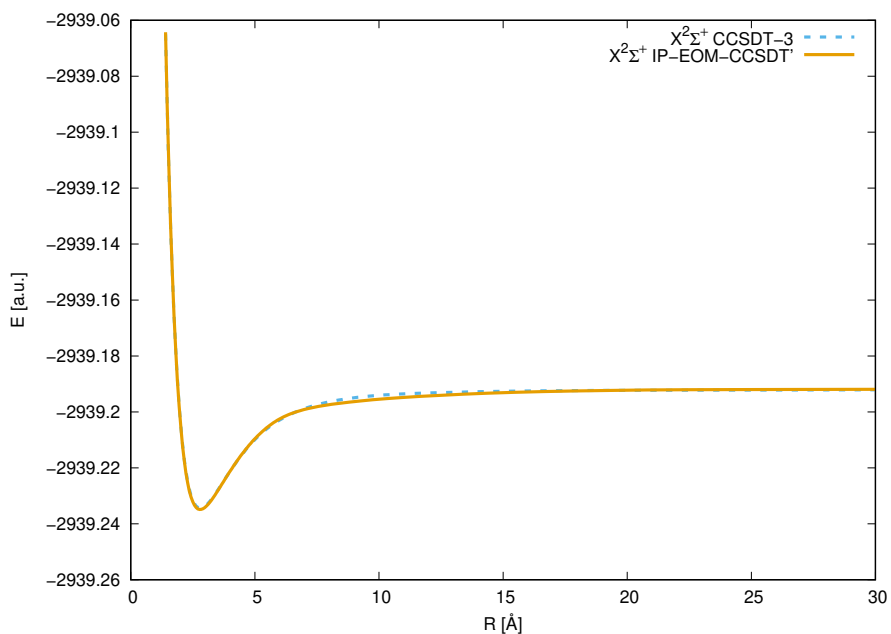


Rysunek 49: Krzywe energii potencjalnej dla jonu RbH^- dla stanu podstawowego dysocjującego na: $Rb(5s) + H^-$ (FS-CCSD (0,1) (oznaczone na rys. jako IP-EOM-CCSD), FS-CCSDT' (0,1) (oznaczone na rys. jako IP-EOM-CCSDT'), CCSD UHF, CCSD(T) UHF, CCSDT-3 UHF/Sadlej pVTZ)

Stan podstawowy jonu RbH^- dysocjuje w granicy do konfiguracji atomowej: $Rb(5s) + H^-$.



Rysunek 50: Krzywe energii potencjalnej dla jonu RbH^- dla stanu podstawowego dysocjującego na: $Rb(5s) + H^-$ (FS-CCSD (0,1) (oznaczone na rys. jako IP-EOM-CCSD), FS-CCSDT' (1,0) (oznaczone na rys. jako IP-EOM-CCSDT')/Sadlej pVTZ)



Rysunek 51: Krzywe energii potencjalnej dla jonu RbH^- dla stanu podstawowego dysocjującego na: $Rb(5s) + H^-$ (CCSDT-3 UHF, FS-CCSDT' (0,1) (oznaczone na rys. jako IP-EOM-CCSDT')/Sadlej pVTZ)

Tab. 24 przedstawia porównanie energii jonu RbH^- w granicy dysocjacji z energiami atomowymi w bazie Sadleja pVTZ, które dowodzi wymiarowej ekstensywności użytej w obliczeniach metody FS-CC (0,1).

Tabela 24. Porównanie energii jonu RbH^- w granicy dysocjacji z energiami atomowymi w bazie Sadleja pVTZ (a.u).

| Granica dysocjacji | Rb FS-CCSD (0,1) | H^- CCSD | $Rb + H^-$ energia | RbH^- energia $R = \infty$ (200 Å) FS-CCSD (0,1) |
|--------------------|-----------------------|---------------|-----------------------|--|
| $Rb(5s) + H^-$ | -2938.659038 | -0.524405 | -2939.183443 | -2939.183443 |

3.6.2 Stałe spektroskopowe

W poniższej tabeli (Tab. 25) zestawiono wartości stałych spektroskopowych dla jonu RbH^- obliczonych przy użyciu metody FS-CCSD (0,1) oraz standardowych wariantów metody CC w bazie Sadleja pVTZ i porównano z wynikami uzyskanymi w pracy [18]. Autorzy pracy [18] wykonali obliczenia dla jonu RbH^- wprowadzając pseudopotencjały i wykonując obliczenia metodą MCSCF w bazie Slatera. Wartości stałych spektroskopowych uzyskane w niniejszej pracy pozostają w dobrej zgodności z danymi literaturowymi.

Tabela 25. Stałe spektroskopowe dla jonu RbH^- .

| Sym | R_e (Å) | D_e (cm^{-1}) | ω_e (cm^{-1}) | $\omega_e x_e$ (cm^{-1}) | Metoda |
|---------------|--------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| $X^2\Sigma^+$ | 2.537 | 11116.43 | 741.23 | 16.17 | FS-CCSD (0,1)/Sadlej pVTZ |
| $X^2\Sigma^+$ | 2.559 | 10895.16 | 726.91 | 16.72 | FS-CCSDT' (0,1)/Sadlej pVTZ |
| $X^2\Sigma^+$ | 2.549 | 10770.31 | 728.19 | 17.03 | CCSD UHF/Sadlej pVTZ |
| $X^2\Sigma^+$ | 2.545 | 10860.74 | 729.09 | 16.63 | CCSD(T) UHF/Sadlej pVTZ |
| $X^2\Sigma^+$ | 2.545 | 10858.05 | 728.82 | 16.65 | CCSDT-3 UHF/Sadlej pVTZ |
| $X^2\Sigma^+$ | 2.44 | 11617 | 722.2 | 15.5 | MCSCF pseudopot. [18] |

Wartość R_e nie różni się znacznie od wartości przedstawionej w pracy [18] - różnica wynosi około 0.1 Å. Wartość D_e otrzymana przy użyciu metody FS-CCSD (0,1) jest dość zbliżona do wartości teoretycznej, różniąc się o około 500 cm^{-1} . Wartości częstości harmonicznej oraz stałej anharmonicznej pracy również są w dobrej zgodności z wartościami zaczerpniętymi z pracy [18]. Jak już zostało wcześniej zaznaczone, wartości stałych spektroskopowych w pracy [18] dla jonu RbH^-

zostały obliczone dla zredukowanej liczby elektronów poprzez zastosowanie odpowiednio dobranych pseudopotencjałów. Dzięki schematowi IP możliwe było wyznaczenie krzywych energii potencjalnej i na ich podstawie obliczenie wybranych stałych spektroskopowych z korelacją wszystkich elektronów na bazie funkcji referencyjnej RHF. Efekt wzbudzeń trzykrotnych (Tab. 25) najbardziej widoczny jest w przypadku wartości D_e oraz częstości harmonicznej.

4 Podsumowanie

Celem rozprawy doktorskiej było scharakteryzowanie stanu podstawowego oraz elektronowych stanów wzbudzonych wodorków potasu KH i rubidu RbH oraz ich dodatnich i ujemnych jonów poprzez wyznaczenie – na drodze teoretycznej – krzywych energii potencjalnej oraz wybranych stałych spektroskopowych. Istotnym elementem zrealizowanych badań było spełnienie kilku warunków:

- i) wykonanie obliczeń na podstawie metod wynikających z pierwszej zasady, tj. metodami stricte *ab initio* z korelacją wszystkich elektronów
- ii) wyznaczenie krzywych energii potencjalnej dla pełnego zakresu odległości międzyatomowych
- iii) stosowanie metod wymiarowo ekstensywnych
- iv) uwzględnienie w obliczeniach efektów relatywistycznych.

Wykorzystanie standardowych metod chemii kwantowej dla realizacji celów niniejszej pracy wymagało zastosowania w każdym przypadku metody bez ograniczeń spinowych, gdyż: bądź układ wyjściowy miał charakter otwartopowłokowy, bądź - w przypadku gdy była to cząsteczka obojętna - produktami homolitycznej dysocjacji były rodniki. Jednakże - z czego zdawano sobie sprawę jeszcze przed podjęciem badań - metoda UHF nie jest dobrym wyborem jeżeli chodzi o wyznaczenie krzywych energii potencjalnej, szczególnie dla stanów wzbudzonych. W odniesieniu do cząsteczek neutralnych nie powiodły się próby wyznaczenia krzywych również dla stanu podstawowego, porównaj krzywe na rysunkach: Rys. 2, 27, 28. W związku z tym elementem pomyślnego zrealizowania celu stał się kolejny warunek, który należało spełnić:

- v) zastosowanie takiej metody obliczeniowej, która na podstawie zamkniętopowłokowego układu referencyjnego, reprezentowanego przez funkcję RHF, pozwala opisywać układy otwartopowłokowe.

Metodą umożliwiającą takie obliczenia jest wieloreferencyjna metoda sprzężonych klastrów, sformułowana w przestrzeni Focka. Fakt, że obliczenia FS-CC można realizować w różnych sektorach walencyjnej przestrzeni Focka nadaje tej metodzie pożądaną elastyczność w doborze sektora, dostosowanego do wybranego układu referencyjnego. Wszystkie obliczenia wykonano tą właśnie metodą,

dobierając właściwe sektory walencyjnej przestrzeni Focka w zależności od typu badanej struktury. I tak, obliczenia dla obojętnych cząsteczek KH i RbH wykonano przyjmując jako układ referencyjny zamkniętopowłokowy dwudodatni jon MeH^{2+} i wykonując obliczenia w sektorze (2,0). Ten sam układ referencyjny zastosowano w obliczeniach dla jonów KH^+ i RbH^+ , ale korzystając tym razem z sektora (1,0). W obliczeniach odnoszących się do jednoujemnych jonów KH^- i RbH^- , strukturą referencyjną był jon dwuujemny MeH^{2-} a obliczenia zrealizowano w sektorze (0,1).

Istotnym elementem umożliwiającym pomyślną realizację obliczeń, unikając problemów związanych z obecnością stanów intruderowych, trapiących metodę FS-CC we wczesnych stadiach jej rozwoju, jest fakt, że w żadnym z trzech sektorów, nie rozwiązywano amplitudowych równań Blocha, opisanych wzorami (139) - sektor (1,0), (147) - sektor (0,1) oraz (154) - sektor (2,0). W każdym z tych przypadków obliczenia przeprowadzono wykorzystując ideę hamiltonianu pośredniego. W przypadku sektora (2,0) był to właściwy hamiltonian pośredni, a w przypadku sektorów jednawalencyjnych, rolę hamiltonianu pośredniego pełnił hamiltonian transformowany przez podobieństwo \bar{H} . Takie podejście pozwoliło zastąpić nieefektywny proces interakcyjny, związany ze wspomnianymi równaniami Blocha, przez diagonalizację odpowiednich macierzy. I tak w przypadku sektora dwuwalencyjnego (2,0) sprowadzało się to do zastosowania metody IH-FS-CCSD (2,0), natomiast w przypadku sektora (1,0) była to metoda EA-EOM-CC, a dla sektora (0,1) – metoda IP-EOM-CC.

Wykonane w pracy obliczenia dotyczyły czternastu stanów elektronowych dla cząsteczek KH i RbH oraz siedmiu dla jonów KH^+ i RbH^+ . W przypadku jonów KH^- i RbH^- przeprowadzono obliczenia tylko dla stanu podstawowego. Wyznaczono ważniejsze stałe spektroskopowe (równowagową długość wiązania, energię wiązania, częstość harmoniczną, stałą anharmoniczną i adiabatyczną energię wzbudzenia) posilując się programem LEVEL 8.0 na podstawie wyznaczonych krzywych energii potencjalnej. Otrzymane krzywe dla pierwszych czterech "pęków" cząsteczki KH zaprezentowano na Rys. 3-11 (a wartości stałych spektroskopowych w Tab. 4-5) a dla cząsteczki RbH na Rys. 29-37 (stałe spektroskopowe zamieszczono w Tab. 18-19). Dla jonów KH^+ i RbH^+ krzywe energii potencjalnej dla pięciu pierwszych "pęków" zebrano na Rys. 14-22 i 40-48, odpowiednio. Wartości stałych spektroskopowych przedstawiono w Tab. 9-10 i Tab. 22-23, odpowiednio.

Dla cząsteczki KH zaobserwowano stan elektronowy o charakterze niewiążącym $2^3\Sigma^+$ i minimalnie wiążącym: $1^3\Sigma^+$. Podobnym zachowaniem charakteryzują się dwa najniższe stany trypletowe w cząsteczce RbH . Z sytuacją wynikającą z reguły *avoided crossing* mamy do czynienia w przypadku trzeciego i czwartego stanu o symetrii $1^1\Sigma^+$ oraz analogicznych stanów trypletowych. Dla obydwu badanych cząsteczek poprawki relatywistyczne wnoszą istotne korekty do wartości stałych spektroskopowych. W przypadku molekuly KH najbardziej znaczące są wkłady do energii wzbudzeń, oscylujące wokół wartości 100 cm^{-1} , niemal zawsze podwyższające energię wzbudzenia (jedynym

wyjątkiem jest stan $4^1\Sigma^+$, w którym poprawka $\Delta IOTC$ wynosi -66 cm^{-1}). Analogiczne poprawki dla molekuly RbH są – jak można było oczekiwać – znacznie wyższe i często przekraczają 400 cm^{-1} . Głębokość studni potencjału jest korygowana w mniejszym zakresie, dla cząsteczki KH jest to często kilka cm^{-1} , jedynie dla stanów $3^1\Sigma^+$ i $4^1\Sigma^+$ poprawki relatywistyczne wynoszą odpowiednio około -30 i -54 cm^{-1} .

Dla jonów dodatnich paleta wyników jest nieco szersza, gdyż dla stanu podstawowego jonów KH^+ i RbH^+ udało się wygenerować krzywe metodami jednoreferencyjnymi na podstawie funkcji UHF, także z uwzględnieniem wzbudzeń potrójnych. Wzbudzenia te uwzględniono także w obliczeniach dla sektora (1,0) walencyjnej przestrzeni Focka (funkcja referencyjna RHF), patrz rysunki 12, 13, 14 dla KH^+ oraz rysunki 38,39,40 dla jonu RbH^+ . Krzywe energii potencjalnej wyznaczone dla jonów dodatnich zachowują – dla stanów o charakterze wiążącym – kształt regularnej krzywej Morse'a. Brak efektu wiążącego zaobserwowano jedynie dla stanu $4^2\Sigma^+$ w obu badanych jonach. Wnioski płynące z obliczonych stałych spektroskopowych, Tabele 9 i 10 dla KH^+ oraz 22 i 23 dla RbH^+ , wskazują na niewielki wpływ pełnych wzbudzeń potrójnych na otrzymane wartości. Bardziej istotne, zwłaszcza w przypadku jonu RbH^+ , są poprawki relatywistyczne, przekraczające dla niektórych stanów wzbudzonych 200 cm^{-1} .

Dla jonów ujemnych wykonano obliczenia metodą FS-CCSD (0,1) tylko dla stanu podstawowego obu molekuł. Metastabilny układ referencyjny, jakim dla obu przykładów są jony dwuujemne KH^{2-} i RbH^{2-} , powoduje, że w tym przypadku istotnym jest uwzględnienie wzbudzeń potrójnych

Generowanie poprawnych krzywych energii potencjalnej jest zagadnieniem aktualnym i stanowi ważny nurt badawczy w chemii teoretycznej i spektroskopii. Kwantowochemiczny opis zrywania wiązań chemicznych na wysokim poziomie dokładności nie jest dla współczesnych metod obliczeniowych zagadnieniem trywialnym. W ramach niniejszej pracy dla badanych cząsteczek po raz pierwszy zostały zaprezentowane wyniki dla bardzo dużych odległości międzyatomowych.

Dla cząsteczek KH oraz RbH użyto metody FS-CCSD (2,0), która jest elementem lokalnych wersji pakietów obliczeniowych ACES II i GAMESS - implementacja tego modułu do wymienionych programów została wykonana w grupie Moniki Musiał w Zakładzie Chemii Teoretycznej (obecnie Zespole Badań nad Korelacją Elektronową) w Uniwersytecie Śląskim w Katowicach. Warto również zaznaczyć, że dla cząsteczek oraz kationów opracowano nowe bazy funkcyjne, których jakość została przetestowana poprzez wykonanie obliczeń energii wzbudzeń dla atomów potasu, rubidu i wodoru.

Reasumując, po raz pierwszy w literaturze wykonano obliczenia dla cząsteczek KH i RbH oraz jonów KH^+ , RbH^+ , KH^- i RbH^- stosując strategię, odpowiednio, DEA, EA oraz IP. Niestandardowe podejście do obliczania energii dla wspomnianych układów pozwoliło na otrzymanie poprawnych krzywych energii potencjalnej w całym zakresie odległości międzyatomowych i na ich

podstawie wyznaczenie wybranych stałych spektroskopowych na bazie funkcji referencyjnej RHF bez problemów z uzbieżnieniem równań czy kontaminacją spinową.

Krzywe energii potencjalnej oraz wartości stałych spektroskopowych dla wspomnianych układów, przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej, mogą być pomocne w badaniach zajmujących się optymalizacją ścieżek syntezy ultrazimnych molekuł poprzez fotoasocjację. Generalnie w ostatnich latach zainteresowaniem cieszą się właśnie cząsteczki składające się z metali alkalicznych, będące przedmiotem pomiarów spektroskopowych o niespotykanej dotąd precyzji lub badań reakcji chemicznych na poziomie stanów kwantowych reagentów. Obecnie zimna chemia, czyli chemia zajmująca się badaniem molekuł w ultraniskich temperaturach, jest obiecującą i przyszłościową gałęzią chemii.

Prace związane z wodorkami metali alkalicznych są również ważne w badaniach oddziaływań międzyatomowych. Odgrywają one ważną rolę w procesach zachodzących w atmosferach planet, karłowatych gwiazdach czy obszarach międzygwiazdnych. Podobne badania prowadzi się także w laboratoriach gdzie w warunkach plazmy bada się procesy przeniesienia ładunku pomiędzy atomem metalu alkalicznego i protonem.

Przedstawiony w niniejszej pracy opis stanów wzbudzonych jest w przypadku wielu stanów pierwszym doniesieniem o stałych spektroskopowych tych układów. W szczególności jony KH^+ i RbH^+ są takimi układami, dla których nie ma w literaturze kompletu danych związanych ze stałymi spektroskopowymi. Wodorki metali alkalicznych są szerzej opisane w literaturze, jednakże wiele szczegółów ich struktury elektronowej nie zostało jeszcze zbadanych. Dotyczy to głównie wysoko wzbudzonych stanów elektronowych. Niniejsza praca związana jest z pogłębioną analizą tychże stanów, a wykonane obliczenia mogą być pomocne w dokładniejszej charakterystyce ich natury.

Literatura

- [1] R. J. Buenker, H-P. Liebermann, V. Melnikov, M. Tachikawa, L. Pichl, M. Kimura, Positron Binding Energies of Alkali Hydrides, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 5956-5964 (2005).
- [2] A. K. M. A. Islam, Lighter Alkali Hydride and Deuteride Electronic Properties of Pure Solids, *Phys. sta. sol. b.*, **180**, 9-57 (1993).
- [3] M. Aymar, J. Deiglmayr, O. Dulieu, Systematic trends in electronic properties of alkali hydrides, *Can. J. Phys.*, **87**, 543-556 (2009).
- [4] W. C. Stwalley, W. T. Zemke, S. Cheng Yang, Spectroscopy and Structure of the Alkali Hydride Diatomic Molecules and Their Ions, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **20**, 153-187 (1991).
- [5] L. Yang, X. Zhang, K-Li. Han, Analytical potential energy function and spectroscopic parameters for the ground and excited states of NaH, *J. Mol. Struct: THEOCHEM*, **676**, 209-213 (2004).
- [6] N. Khelifi, Theoretical study of $^1\Sigma^+$ States of Alkali Hydride XH Molecule (X=Na, K and Rb) in Adiabatic and Nonadiabatic Representations, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 8425-8433 (2009).
- [7] A. Lisoń, M. Musiał, S. A. Kucharski, Potential energy curves of the NaH molecule and its cation with the Fock space coupled cluster method, *Adv. Quantum Chem.*, **79**, 221-237 (2019).
- [8] K. Hussein, C. Effantig, J. d'Incan, J. Verges, R. F. Barrow, The $X^1\Sigma^+$ state of KH near the dissociation limit, *Chem. Phys. Lett.*, **124**, 105-109 (1986).
- [9] S. C. Yang, Y. K. Hsieh, K. K. Verma, W. C. Stwalley, The RKR potential energy curves for the $X^1\Sigma^+$ and $A^1\Sigma^+$ states of KH, *J. Mol. Spectrosc.*, **83**, 304-310 (1980).
- [10] A. Ross, B. Bussery, G. H. Jeung, M. C. Bacchus-Montabonel, M. Aubert-Frecon, Potential energy curves calculated for the lowest electronic states of KH and RbH, *J. Chim. Phys.*, **84**, 745-750 (1987).
- [11] M. Giroud, O. Nedelec, Spectroscopy of the NaH, NaD, KH, and KD $X^1\Sigma^+$ ground state by laser excited fluorescence in a high frequency discharge, *J. Chem. Phys.*, **73**, 4151-4155 (1980).

- [12] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. IV. Constants of Diatomic Molecules, Amsterdam, Van Nostrand (1979).
- [13] G. H. Jeung, J. P. Daudey, J. P. Malrieu, Inclusion of core-valence correlation effects in pseudopotential calculations. II. K_2 and KH lowest Σ^+ potential curves from valence-correlated, *J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys.*, **16**, 699-714 (1983).
- [14] G. H. Jeung, J. P. Malrieu, J. P. Daudey, Inclusion of core-valence correlation effects in pseudopotential calculations. I. Alkali atoms and diatoms, *J. Chem. Phys.*, **77**, 3571-3577 (1982).
- [15] D. K. Watson, R. F. Stewart, A. Dalgarno, Variational time-dependent Hartree-Fock calculations, *Mol. Phys.*, **32**, 1661-1670, (1976).
- [16] R. W. Numrich, Ph.D. Thesis, University of Minnesota, Minneapolis (1974).
- [17] R. W. Numrich, D. G. Truhlar, Mixing of Ionic and Covalent Configurations for NaH, KH and MgH^+ . Potential Energy Curves and Couplings between Molecular States, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2745-2766 (1975).
- [18] W. J. Stevens, A. M. Karo, J. R. Hiskes, MCSCF pseudopotential calculations for the alkali hydrides and their anions, *J. Chem. Phys.*, **74**, 3989-3998 (1981).
- [19] P. Fuentealba, O. Reyes, H. Stoll, H. Preuss, Ground states properties of alkali and alkaline-earth hydrides, *J. Chem. Phys.*, **87**, 5338-5345 (1987).
- [20] I. Tamassy-Lentei, A. Derecskei-Kovacs, Pseudopotential Investigation of Some Alkali Metal Molecules, *Intl. J. Quantum Chem.*, **36**, 277-285 (1989).
- [21] M. Kumar, A. J. Kaur, J. Shanker, Spectroscopic constants of alkali halides and hydrides using modified T-Rittner model, *J. Chem. Phys.*, **84**, 5735-5740 (1986).
- [22] V. M. Garcia, R. Caballol, J. P. Malrieu, Treatment of core-valence correlation effects through difference-dedicated configuration interaction: Application to the lowest electronic states of K, Rb, KH, RbH, and K_2 , *J. Chem. Phys.*, **109**, 504-511 (1998).
- [23] J. Grant Hill, K. A. Peterson, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. XI. Pseudopotential-based and all-electron relativistic basis sets for alkali metal (K-Fr) and alkaline earth (Ca-Ra) elements, *J. Chem. Phys.*, **147**, 244106-1-11 (2017).

- [24] S. R. Langhoff, C. W. Bauschlicher, H. Partridge, Theoretical study of the $X^1\Sigma^+$ states of the alkali hydrides NaH-CsH, *J. Chem. Phys.*, **85**, 5158-5166 (1986).
- [25] A. Pardo, J. J. Camacho, J. M. L. Poyato, E. Martin, The potential energy curves and probability density distributions of the $X^1\Sigma^+$ and $A^1\Sigma^+$ states of RbH, *Spectr. Acta*, **43 A**, 887-893 (1987).
- [26] H. Kato, Y. Toyosaka, T. Suzuki, Fluorescence of *RbH* and *RbD* Formed by Irradiating the Mixed Gases *Rb + Eb* and *Rb + D₂* with Laser Light, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **58**, 562-568 (1985).
- [27] U. Magg, H. Birk, H. Jones, The ground-state infrared spectrum of ^{85}RbH and ^{87}RbH , *Chem. Phys. Lett.*, **151**, 503-506 (1988).
- [28] S. C. Yang, D. D. Nelson, Jr., W. C. Stwalley, The dissociation energies of the diatomic alkali hydrides, *J. Chem. Phys.*, **78**, 4541-4543 (1983).
- [29] M. Musiał, Multireference Fock space coupled-cluster method in standard and intermediate Hamiltonian formulation for the (2,0) sector, *J. Chem. Phys.*, **136**, 134111-1-14 (2012).
- [30] J. F. Stanton, On the extent of spin contamination in open-shell coupled cluster wave functions, *J. Chem. Phys.*, **101**, 371-374 (1994).
- [31] R. J. Bartlett, M. Musiał, Coupled-cluster theory in quantum chemistry, *Rev. Mod. Phys.*, **79**, 291-352 (2007).
- [32] M. Tomza, W. Skomorowski, M. Musiał, R. Gonzalez-Ferez, C. P. Koch, R. Moszyński, Interatomic potentials, electric properties and spectroscopy of the ground and excited states of the *Rb₂* molecule: *ab initio* calculations and effect of a non-resonant field, *Mol. Phys.*, **111**, 1781-1797 (2013).
- [33] M. Musiał, S. A. Kucharski, First principle calculations of the potential energy curves for electronic states of the lithium dimer, *J. Chem. Theory Comput.*, **10**, 1200-1211 (2014).
- [34] M. Musiał, Ł. Lupa, S. A. Kucharski, Fock space coupled cluster study of the $1^1\Pi_g$ state of the *Li₂* molecule, *Mol. Phys.*, **115**, 579-586 (2017).
- [35] M. Musiał, P. Skupin, A. Motyl, Potential energy curves of NaK molecule from all-electron multireference coupled cluster calculations, *Adv. Quantum Chem.*, **73**, 250-262 (2016).

- [36] M. Musiał, A. Motyl, P. Skupin, S. A. Kucharski, Potential energy curves for the low lying electronic states of KLi with Fock space coupled cluster method, *Adv. Quantum Chem.*, **72**, 201-216 (2016).
- [37] M. Musiał, S. A. Kucharski, A. Bewicz, P. Skupin, M. Tomanek, Electronic states of NaLi molecule: benchmark results with Fock space coupled cluster approach, *J. Chem. Phys.*, **154**, 054109-1-14 (2021).
- [38] M. Musiał, A. Bewicz, S. A. Kucharski, Potential energy curves for electronic states of the sodium dimer with multireference coupled cluster calculations, *Mol. Phys.*, **121**, 1-13 (2023).
- [39] M. Douglas, N. M. Kroll, Quantum Electrodynamical Corrections to the Fine Structure of Helium, *Ann. Phys.*, **82**, 89-155 (1974).
- [40] M. Barysz, A. J. Sadlej, Two-component methods of relativistic quantum chemistry: from the Douglas-Kroll approximation to the exact two-component formalism, *J. Mol. Spectrosc.*, **573**, 181-200 (2001).
- [41] D. Kędziera, M. Barysz, Non-iterative approach to the infinite-order two-component (IOTC) relativistic theory and the non-symmetric algebraic Riccati equation, *Chem. Phys. Lett.*, **446**, 176-181 (2007).
- [42] M. Barysz, A. J. Sadlej, Infinite-order two-component theory for relativistic quantum chemistry, *J. Chem. Phys.*, **116**, 2696-2704 (2002).
- [43] M. Barysz, Progress in Theoretical Chemistry and Physics (Kluwer Academic Publishers, 2002), pp. 349-397.
- [44] D. Kedziera, M. Barysz, A. J. Sadlej, Expectation Values in Spin-Averaged Douglas-Kroll and Infinite-Order Relativistic Methods, *Struct. Chem.*, **15**, 369-377 (2004).
- [45] D. Kedziera, M. Barysz, Two-component relativistic methods for the heaviest elements, *J. Chem. Phys.*, **121**, 6719-6727 (2004).
- [46] M. Barysz, Ł. Mentel, J. Leszczyński, Recovering four-component solutions by the inverse transformation of the infinite-order two-component wave functions, *J. Chem. Phys.*, **130**, 164114-1-8 (2009).
- [47] F. Masnou-Seeuws, P. Pillet, Formation of Ultracold Molecules (T *mu*K) via Photoassociation in a Gas of Laser-Cooled Atoms, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.*, **47**, 54-109 (2001).

- [48] M. Tomza, K. W. Madison, R. Moszynski, R. V. Krems, Chemical reactions of ultracold alkali-metal dimers in the lowest-energy $^3\Sigma^+$ state, *Phys. Rev. A*, **88**, 050701-1-5 (2013).
- [49] C. C. J. Roothaan, Self-Consistent Field Theory for Open Shells of Electronic Systems, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 179-185 (1960).
- [50] F. Coester, Bound states of a many-particle system, *Nucl. Phys.*, **7**, 421-424 (1958).
- [51] F. Coester, H. Kummel, Short-range correlation in nuclear wave functions, *Nucl. Phys.*, **17**, 477-485 (1960).
- [52] J. Cizek, On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4256-4266 (1966).
- [53] J. Cizek, On the Use of the Cluster Expansion and the Technique of Diagrams in Calculations of Correlation Effects in Atoms and Molecules, *Adv. Chem. Phys.*, **14**, 36-88 (1969).
- [54] J. Paldus, J. Cizek, I. Shavitt, Correlation Problems in Atomic and Molecular Systems. IV. Extended Coupled-Pair Many-Electron Theory and Its Application to the BH_3 Molecule, *Phys. Rev.*, **5**, 50-67 (1974).
- [55] H. J. Monkhorst, Calculation of properties with the coupled-cluster method, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.*, **11**, 421-432 (1977)
- [56] G. D. Purvis III, R. J. Bartlett, A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples, *J. Chem. Phys.*, **76**, 1910-1918 (1982).
- [57] Y. S. Lee, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, A coupled cluster approach with triple excitations, *J. Chem. Phys.*, **81**, 5906-5912 (1984).
- [58] J. Noga, R. J. Bartlett, The full CCSDT model for molecular electronic structure, *J. Chem. Phys.*, **86**, 7041-7050 (1987), errata: **89**, 3401 (1988).
- [59] J. Noga, R. J. Bartlett, M. Urban, Towards a full CCSDT model for electron correlation. CCSDT-n models, *Chem. Phys. Lett.*, **134**, 126-132 (1987).
- [60] R. J. Bartlett, Coupled-cluster approach to molecular structure and spectra: a step toward predictive quantum chemistry, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1697-1709 (1989).

- [61] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories, *J. Chem. Phys.*, **157**, 479-483 (1989).
- [62] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, Recursive intermediate factorization and complete computational linearization of the coupled-cluster single, double, triple, and quadruple excitation equations, *Theoret. Chim. Acta*, **80**, 387-405 (1991).
- [63] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, The coupled cluster single double, triple and quadruple excitation (CCSDTQ) method, *J. Chem. Phys.*, **97**, 4282-4288 (1992)
- [64] R. J. Bartlett, J. F. Stanton, Applications of Post-Hartree-Fock Methods: A Tutorial, *Reviews in Computational Chemistry*, edited by K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd (VCH Publishers, New York, 1994) **5**, 65-169 (1994).
- [65] R. J. Bartlett, Coupled-Cluster Theory: an Overview of Recent Developments, *Modern Electronic Structure Theory, part 2*, 1047-1131 (1995).
- [66] J. Paldus, X. Li, A Critical Assessment of Coupled Cluster Method in Quantum Chemistry, *Adv. Chem. Phys.*, **110**, 1-175 (1999).
- [67] M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, Formulation and implementation of the full coupled-cluster method through pentuple excitations, *J. Chem. Phys.*, **116**, 4382-4388 (2002).
- [68] P. Piecuch, K. Kowalski, I. S. O. Pimienta, P. D. Fan, M. Lodriguito, M. J. McGuire, S. A. Kucharski, T. Kuś, M. Musiał, Method of moments of coupled-cluster equations: A new formalism for designing accurate electronic structure methods for ground and excited states, *Theor. Chem. Acc.*, **112**, 349-393 (2004).
- [69] D. J. Rowe, The Equations-of-Motion Method and the Extended Shell Model, *Rev. Mod. Phys.*, **40**, 153-166 (1968).
- [70] K. Emrich, An extension of the coupled cluster formalism to excited states, *Nucl. Phys. A*, **351**, 379-396 (1981).
- [71] H. Sekino, R. J. Bartlett, A linear response, coupled-cluster theory for excitation energy, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.*, **18**, 255-265 (1984).
- [72] J. Geertsen, M. Rittby, R. J. Bartlett, The equation-of-motion coupled-cluster method: Excitation energies of Be and CO, *Chem. Phys. Lett.*, **164**, 57-62 (1989).

- [73] J. F. Stanton, R. J. Bartlett, The equation of motion coupled-cluster method. A systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transition probabilities, and excited state properties, *J. Chem. Phys.*, **98**, 7029-7039 (1993).
- [74] D. C. Comeau, R. J. Bartlett, The equation-of-motion coupled-cluster method. Applications to open- and closed-shell reference states, *Chem. Phys. Lett.*, **207**, 414-423 (1993).
- [75] M. Nooijen, R. J. Bartlett, Equation of motion coupled cluster method for electron attachment, *J. Chem. Phys.*, **102**, 3629-3647 (1995).
- [76] M. Nooijen, J. G. Snijders, Coupled cluster approach to the single-particle Green's function, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.*, **26**, 55-83 (1992).
- [77] J. D. Watts, R. J. Bartlett, The inclusion of connected triple excitation in the equation-of-motion coupled-cluster method, *J. Chem. Phys.*, **101**, 3073-3078 (1994).
- [78] J. D. Watts, R. J. Bartlett, Iterative and non-iterative triple excitations in coupled-cluster methods for excited states: the EOM-CCSDT-3 and EOM-CCSD(T) methods, *Chem. Phys. Lett.*, **258**, 581-588 (1996).
- [79] J. D. Watts, R. J. Bartlett, Economical triple excitation equation-of-motion coupled-cluster methods for excitation energies, *Chem. Phys. Lett.*, **223**, 81-87 (1995).
- [80] J. F. Stanton, J. Gauss, Perturbative treatment of the similarity transformed Hamiltonian in equation-of-motion coupled-cluster approximations, *J. Chem. Phys.*, **103**, 1064-1076 (1995).
- [81] M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, Approximate Inclusion of the T_3 and R_3 Operators in the Equation-of-motion Coupled-cluster Method, *Adv. Quant. Chem.*, **47**, 209-222 (2004).
- [82] S. A. Kucharski, M. Wloch, M. Musiał, R. J. Bartlett, Coupled-cluster theory for excited electronic states: The full equation-of-motion coupled-cluster single, double and triple excitation method, *J. Chem. Phys.*, **115**, 8263-8266 (2001).
- [83] M. Kallay, P. R. Surjan, Computing coupled-cluster wave functions with arbitrary excitations, *J. Chem. Phys.*, **113**, 1359-1365 (2000).
- [84] K. Kowalski, P. Piecuch, The active-space equation-of-motion coupled-cluster methods for excited electronic states: Full EOM-CCSDt, *J. Chem. Phys.*, **115**, 643-651 (2001).

- [85] M. Musiał, R. J. Bartlett, Equation-of-motion coupled cluster method with full inclusion of the connected triple excitations for electron attached states: EA-EOM-CCSDT, *J. Chem. Phys.*, **119**, 1901-1908 (2003).
- [86] M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, Equation-of-motion coupled cluster method with full inclusion of the connected triplet excitations for ionized states: IP-EOM-CCSDT, *J. Chem. Phys.*, **118**, 1128-1136 (2003).
- [87] S. Hirata, Higher-order equation-of-motion coupled-cluster methods, *J. Chem. Phys.*, **121**, 51-59 (2004).
- [88] M. Kamiya, S. Hirata, Higher-order equation-of-motion coupled-cluster methods for electron attachment, *J. Chem. Phys.*, **126**, 134112-1-10 (2007).
- [89] M. Kamiya, S. Hirata, Higher-order equation-of-motion coupled-cluster methods for ionization processes, *J. Chem. Phys.*, **125**, 074111-1-14 (2006).
- [90] K. W. Sattelmeyer, H. F. Schaefer III, J. F. Stanton, Use of 2h and 3h p-like coupled-cluster TammDancoff approaches for the equilibrium properties of ozone, *Chem. Phys. Lett.*, **378**, 42-46 (2003).
- [91] O. Demel, K. R. Shamasundar, L. Kong, M. Nooijen, Application of Double Ionization State-Specific Equation of Motion Coupled Cluster Method to Organic Diradicals, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 11895-11902 (2008).
- [92] J. R. Gour, P. Piecuch, M. Włoch, Active-Space Equation-of-Motion Coupled-Cluster Methods for Excited States of Radicals and Other Open-Shell Systems: EA-EOMCCSDt and IP-EOMCCSDt., *J. Chem. Phys.*, **123**, 134113-1-14 (2005).
- [93] J. R. Gour, P. Piecuch, Efficient formulation and computer implementation of the active-space electron-attached and ionized equation-of-motion coupled-cluster methods, *J. Chem. Phys.*, **125**, 234107-1-17 (2006).
- [94] M. Musiał, The excited, ionized and electron attached states within the EOM-CC approach with full inclusion of connected triple excitations, *Mol. Phys.*, **108**, 2921-2931 (2010).
- [95] E. R. Davidson, The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices, *J. Comput. Phys.*, **17**, 87-94 (1975).

- [96] K. Hirao, H. Nakatsuji, A generalization of the Davidson's method to large nonsymmetric eigenvalue problems, *J. Comput. Phys.*, **45**, 246-254 (1982).
- [97] D. Mukherjee, R. K. Moitra, A. Mukhopadhyay, Application of a non-perturbative many-body formalism to general open-shell atomic and molecular problems: calculation of the ground state and the lowest $\Pi - \Pi^*$ singlet and triplet energies and the first ionization potential of trans-butadiene, *Mol. Phys.*, **33**, 955-969 (1977).
- [98] I. Lindgren, A Coupled-Cluster Approach to the Many-Body Perturbation Theory for Open-Shell Systems, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **14**, 33-58 (1978).
- [99] A. Mukhopadhyay, R. K. Moitra, D. Mukherjee, A non-perturbative open-shell theory for ionisation potential and excitation energies using HF ground state as the vacuum, *J. Phys. B*, **12**, 1-18 (1979).
- [100] D. Mukherjee, On the hierarchy equations of the wave-operator for open-shell systems, *Pramana*, **12**, 203-225 (1979).
- [101] I. Lindgren, J. Morrison, Atomic Many-Body Theory, Springer, Berlin (1982).
- [102] M. A. Haque, D. Mukherjee, Application of cluster expansion techniques to open shells: Calculation of difference energies, *J. Chem. Phys.*, **80**, 5058-5069 (1984).
- [103] M. A. Haque, U. Kaldor, Open-shell coupled-cluster theory applied to atomic and molecular systems, *Chem. Phys. Lett.*, **117**, 347-351 (1985).
- [104] L. Z. Stolarczyk, H. J. Monkhorst, Coupled-cluster method in Fock space. I. General formalism, *Phys. Rev. A*, **32**, 725-742 (1985).
- [105] D. Sinha, S. Mukhopadhyay, D. Mukherjee, A note on the direct calculation of excitation energies by quasi-degenerate MBPT and coupled-cluster theory, *Chem. Phys. Lett.*, **129**, 369-374 (1986).
- [106] U. Kaldor, Open-shell coupled-cluster method: Electron affinities of Li and Na, *J. Comput. Chem.* **8**, 448-453 (1987).
- [107] I. Lindgren, D. Mukherjee, On the connectivity criteria in the open-shell coupled-cluster theory for general model spaces, *Phys. Rep.*, **151**, 93-127 (1987).

- [108] S. Pal, M. Rittby, R. J. Bartlett, D. Sinha, D. Mukherjee, Molecular application of multi-reference coupled-cluster methods using an incomplete model space: Direct calculation of excitation energies, *J. Chem. Phys.*, **88**, 4357-4366 (1988).
- [109] R. Chaudhuri, D. Mukhopadhyay, and D. Mukherjee, Application of open-shell coupled cluster theory using an eigenvalue-independent partitioning technique: Approximate inclusion of triples in IP calculations, *Chem. Phys. Lett.* **162**, 393-398 (1989).
- [110] S. Pal, M. Rittby, R. J. Bartlett, Multi-reference coupled-cluster methods for ionization potentials with partial inclusion of triple excitations, *Chem. Phys. Lett.*, **160**, 212 (1989).
- [111] B. Jeziorski, J. Paldus, Valence universal exponential ansatz and the cluster structure of multireference configuration interaction wave function, *J. Chem. Phys.*, **90**, 2714-2731 (1989).
- [112] D. Mukherjee, S. Pal, Use of Cluster Expansion Methods in the Open-Shell Correlation Problem, *Adv. Quant. Chem.*, **20**, 291-373 (1989).
- [113] K. Jankowski, J. Paldus, I. Grabowski, K. Kowalski, Applicability of valence-universal multi-reference coupled-cluster theories to quasidegenerate electronic states. I. Models involving at most two-body amplitudes. *J. Chem. Phys.*, **97**, 7600-7612 (1992).
- [114] L. Meissner, R. J. Bartlett, Transformation of the Hamiltonian in excitation energy calculations: Comparison between Fock-space multireference coupled-cluster and equation of motion coupled-cluster methods, *J. Chem. Phys.*, **94**, 6670-6676 (1991)
- [115] L. Meissner, A Fock-space coupled-cluster method fully utilizing valence universal strategy, *J. Chem. Phys.*, **103**, 8014-8021 (1995).
- [116] N. Vaval, S. Pal, D. Mukherjee, Fock space multireference coupled cluster theory: noniterative inclusion of triples for excitation energies, *Theor. Chem. Acc.*, **99**, 100105 (1998).
- [117] D. E. Bernholdt, R. J. Bartlett, A Critical Assessment of Multireference-Fock Space CCSD and Perturbative Third-Order Triples Approximations for Photoelectron Spectra and Quasidegenerate Potential Energy Surfaces, *Adv. Quantum Chem.*, **34**, 271-293 (1999).
- [118] L. Visscher, E. Eliav, U. Kaldor, Formulation and implementation of the relativistic Fock-space coupled cluster method for molecules, *J. Chem. Phys.*, **115**, 9720-9726 (2001).
- [119] A. Landau, E. Eliav, U. Kaldor, Intermediate Hamiltonian Fock-space coupled-cluster method, *Adv. Quantum Chem.*, **39**, 171-188 (2001).

- [120] M. Musiał, R. J. Bartlett, Fock space multireference coupled cluster method with full inclusion of connected triples for excitation energies, *J. Chem. Phys.*, **121**, 1670-1675 (2004).
- [121] A. Bag, P. U. Manohar, N. Vaval, S. Pal, First- and second-order electrical properties computed at the FSMRCCSD level for excited states of closed-shell molecules using the constrained-variational approach, *J. Chem. Phys.*, **131**, 024102-1-8 (2009).
- [122] S. Pal Fock space multi-reference coupled-cluster method for energies and energy derivatives, *Mol. Phys.*, **108**, 3033-3042 (2010).
- [123] D. Lyakh, M. Musiał, V. Lotrich, R. J. Bartlett, Multireference Nature of Chemistry: The Coupled-Cluster View, *Chem. Rev.*, **112**, 182-243 (2012).
- [124] L. Meissner, R. J. Bartlett, A Dressing for the matrix elements of the singles and doubles equation-of-motion coupled-cluster method that recovers additive separability of excitation energies, **102**, 7490-7498 (1995).
- [125] L. Meissner, M. Nooijen, Effective and intermediate Hamiltonians obtained by similarity transformations, *J. Chem. Phys.*, **102**, 9604-9614 (1995).
- [126] L. Meissner, Fock-space coupled-cluster method in the intermediate Hamiltonian formulation: Model with singles and doubles, *J. Chem. Phys.*, **108**, 9227-9235 (1998).
- [127] L. Meissner, P. Malinowski, Intermediate Hamiltonian formulation of the valence-universal coupled-cluster method for atoms, *Phys. Rev. A*, **61**, 062510-1-14 (2000).
- [128] M. Musiał, L. Meissner, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, Molecular applications of the intermediate Hamiltonian Fock-space coupled-cluster method for calculation of excitation energies, *J. Chem. Phys.*, **122**, 224110-1-10 (2005).
- [129] M. Musiał, R. J. Bartlett, Intermediate Hamiltonian Fock-space multireference coupled-cluster method with full triples for calculation of excitation energies, *J. Chem. Phys.*, **129**, 044101-1-10 (2008).
- [130] M. Musiał, R. J. Bartlett, Benchmark calculations of the Fock-space coupled cluster single, double and triple excitation method in the intermediate Hamiltonian formulation for electronic excitation energies, *Chem. Phys. Lett.*, **457**, 267-270 (2008).
- [131] M. Musiał, R. J. Bartlett, Multi-reference Fock space coupled-cluster method in the intermediate Hamiltonian formulation for potential energy surfaces, *J. Chem. Phys.*, **135**, 044121-1-8 (2011).

- [132] J. Gupta, N. Vaval, S. Pal, A Lagrange multiplier approach for excited state properties through intermediate Hamiltonian formulation of Fock space multireference coupled-cluster theory, *J. Chem. Phys.*, **139**, 074108-1-13 (2013).
- [133] M. Musiał, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, Multireference Double Electron Attached Coupled Cluster Method with Full Inclusion of the Connected Triple Excitations: MR-DA-CCSDT, *J. Chem. Theor. Comput.*, **7**, 3088-3096 (2011).
- [134] J. Shen, P. Piecuch, Doubly electron-attached and doubly-ionized equation-of-motion coupled-cluster methods with 4-particle-2-hole and 4-hole-2-particle excitations and their active-space extensions, *J. Chem. Phys.*, **138**, 194102-1-16 (2013).
- [135] J. Shen, P. Piecuch, Doubly electron-attached and doubly ionised equation-of-motion coupled-cluster methods with full and active-space treatments of 4-particle-2-hole and 4-hole-2-particle excitations: the role of orbital choices, *Mol. Phys.*, **112**, 868-885 (2014).
- [136] S. Gulania, E. F. Kjonstad, J. F. Stanton, H. Koch, A. Krylov, Equation-of-motion coupled-cluster method with double electron-attaching operators: Theory, implementation, and benchmarks, *J. Chem. Phys.*, **154**, 114115-1-18 (2021).
- [137] S. Salomonson, I. Lindgren, A-M. Martensson, Numerical Many-Body Perturbation Calculations on Be-like Systems Using a Multi-Configurational Model Space, *Phys. Scr.*, **21**, 351-356 (1980)
- [138] U. Kaldor, Intruder states and incomplete model spaces in multireference coupled-cluster theory: The $2p^2$ states of Be, *Phys. Rev. A*, **38**, 6013-6016 (1988).
- [139] ACES II program is a product of the Quantum Theory Project; University of Florida Authors: J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, M. Nooijen, N. Oliphant, S. A. Perera, P. G. Szalay, W. J. Lauderdale, S. A. Kucharski, S. R. Gwaltney, S. Beck, A. Balkova, M. Musiał, D. E. Barnholdt, K. Baeck, H. Sekino, P. Rozyczko, C. Huber, R. J. Bartlett, Integral packages included are VMOL (J. Almlof, P. Taylor), VPROPS (P. R. Taylor). A modified version of ABACUS integral derivative package (T. U. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, J. Olsen, P. Joergensen, P. R. Taylor).
- [140] O. Roos, V. Veryazov, P.-O. Widmark, Relativistic atomic natural orbital type basis sets for the alkaline and alkaline-earth atoms applied to the ground-state potentials for the corresponding dimers, *Theor. Chem. Acc.*, **111**, 345-351 (2003).

- [141] A. J. Sadlej, M. Urban, Medium-size polarized basis sets for high-level correlated calculations of molecular electric properties III. Alkali (Li, Na, K, Rb) and alkaline-earth (Be, Mg, Ca, Sr) atoms, *J. Mol. Structr.*, **234**, 147-171 (1991).
- [142] R. J. L. Roy, LEVEL 8.0: *A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels* (<http://leroy.uwaterloo.ca/programs/>).
- [143] K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Soseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.*, **14**, 1437 (1993).
- [144] T. Noro, M. Sekiya, T. Koga, Segmented contracted basis sets for atoms H through Xe: Sapporo-(DK)-nZP sets (n=D, T, Q), *Theor. Chem. Acc.*, **131**, 1124-1132 (2012).
- [145] L. Lessinger, Morse Oscillators, Birge-Sponer Extrapolation and the Electronic Absorption Spectrum of I_2 , *J. Chem. Educ.*, **71**, 388-391 (1994).
- [146] S. Falke, E. Tiemann, C. Lisdat, H. Schnatz, G. Grosche, Transition Frequencies of the D Lines of ^{39}K , ^{40}K and ^{41}K Measured with a Femtosecond Laser Frequency Comb, *Phys. Rev. A*, **74**, 032503-1-9 (2006).
- [147] I. Johansson, N. Svendenius, An Intensity Problem in the Spectrum of Potassium, *Phys. Scr.*, **5**, 129-131 (1972).
- [148] H. S. Lee, Y. S. Lee, G. -H. Jeung, Single and triplet Σ^+ excited states of NaH and KH: undulating potential energy curves, *Chem. Phys. Lett.*, **325**, 46-52 (2000).
- [149] M. Tomanek, M. Musiał, S. A. Kucharski, Fock space coupled cluster method for potential energy curves of KH and its cation, *Adv. Quantum Chem.*, **83**, 125-138 (2021).
- [150] J. N. Bardsley, Pseudopotential Calculations of Alkali Interactions, *Chem. Phys. Lett.*, **7**, 517-520 (1970).
- [151] J. Hinze, C. J. Roothaan, Multi-Configuration Self-Consistent-Field Theory, *Progress of Theor. Phys.*, **40**, 37-51 (1967).
- [152] B. Huron, J.-P. Malrieu, P. Rancurel, Iterative perturbation calculations of ground and excited state energies from multiconfigurational zeroth-order wavefunctions, *J. Chem. Phys.*, **58**, 5745-5759 (1973).

- [153] A. D. McLachlan, M. A. Ball, Time-Dependent Hartree-Fock Theory for Molecules, *Rev. Mod. Phys.*, **36**, 844-855 (1964).
- [154] J. Miralles, O. Castell, R. Caballol, J. -P. Malrieu, Specific CI calculations of energy differences: Transition energies and bond energies, *Chem. Phys.*, **172**, 33-34 (1993).
- [155] W. Kohn, L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, **140**, 1133-1138 (1965).
- [156] I. Shavitt, The Method of Configuration Interaction, *Methods of Electronic Structure Theory*, **3**, 189-275 (1977).
- [157] A. Valance, Pseudopotential calculations for NaH^+ , KH^+ , RbH^+ and CsH^+ , *Chem. Phys. Lett.*, **56**, 289-294 (1978).
- [158] C. F. Melius, R. W. Numrich, D. G. Truhlar, Calculations of Potential Energy Curves for the Ground States of NaH^+ and KH^+ and Π States of NaH and KH, *J. Phys. Chem.*, **83**, 1221-1227 (1979).
- [159] R. E. Olson, R. P. Saxon, B. Liu, Potential energies and rainbow angle scattering cross sections for NaH^+ and KH^+ , *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, **13**, 297-308 (1980).
- [160] P. Fuentealba, H. Preuss, H. Stoll, L. von Szentpaly, A proper account of core-polarization with pseudopotentials: single valence-electron alkali compounds, *Chem. Phys. Lett.*, **89**, 418-422 (1982).
- [161] L. Yan, Y. Qu, C. Liu, J. Wang, R. J. Buenker, *Ab initio* many-electron study for the low-lying states of the alkali hydride cations in the adiabatic representation, *J. Chem. Phys.*, **136**, 124304-1-9 (2012).
- [162] A. Watanabe, C. M. Dutta, P. Nordlander, M. Kimura, A. Dalgarno, Charge-transfer cross sections for radiative charge transfer in $Na + H^+$ and $K + H^+$ collisions at very low energies, *Phys. Rev. A*, **66**, 044701-1-4 (2002).
- [163] S. Magnier, Theoretical determination of the electronic structure of KH^+ , *Chem. Phys.*, **326**, 375-380 (2006).
- [164] M. Kimura, R. E. Olson, J. Pascale, Molecular treatment of electron capture by protons from the ground and excited states of alkali-metal atoms, *Phys. Rev. A*, **26**, 3113-3124 (1982).

- [165] C. Kubach, V. Sidis, Theoretical study of near-resonant charge exchange collisions of H^+ with alkali atoms, *Phys. Rev. A*, **23**, 110-118 (1981).
- [166] A. C. Hurley, J. E. Lennard-Jones, J. A. Pople, The molecular orbital theory of chemical valency XVI. A Theory of paired-electrons in polyatomic molecules, *Proc. Roy. Soc. London A*, **220**, 446-454 (1953).
- [167] A. P. Woźniak, M. Lesiuk, M. Przybytek, D. K. Efimov, J. S. Prauzner-Bechcicki, M. Mandrysz, M. Ciappina, E. Pisanty, J. Zakrzewski, M. Lewenstein, R. Moszyński, A systematic construction of Gaussian basis set for the description of laser field ionization and high-harmonic generation, *J. Chem. Phys.*, **154**, 094111-1-19 (2021).
- [168] V. Bakken, T. Helgaker, The expansion of hydrogen states in Gaussian orbitals, *Theor. Chem. Acc.*, **112**, 124-134 (2004).
- [169] T. Kuś, A. I. Krylov, Using the charge-stabilization technique in the double ionization potential equation-of-motion calculations with dianion references, *J. Chem. Phys.*, **135**, 084109-1-13 (2011).
- [170] S. Gulania, T.-C. Jagau, A. I. Krylov, EOM-CC guide to Fock-space travel: the C_2 edition, *Faraday Discuss.*, **217**, 514-532 (2019).
- [171] T.-C. Jagau, D. Zuev, K. B. Bravaya, E. Epifanovsky, A. I. Krylov, A fresh look at resonances and complex absorbing potentials: Density matrix-based approach, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 310-315 (2014).
- [172] D. Zuev, T.-C. Jagau, K. B. Bravaya, E. Epifanovsky, Y. Shao, E. Sundstrom, M. Head-Gordon, A. I. Krylov, Complex absorbing potentials within EOM-CC family of methods: Theory, implementation, and benchmarks, *J. Chem. Phys.*, **141**, 024102-1-19 (2014).
- [173] T.-C. Jagau, K. B. Bravaya, A. I. Krylov, Extending quantum chemistry of bond states to electronic resonances, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **68**, 525-553 (2017).
- [174] I. Zeid, N. El-Kork, S. Al Shawa, M. Korek, Theoretical study of the alkali hydride anions XH^- ($X = \text{Li, Na and K}$), *Chem. Phys.*, **538**, 110825-1-9 (2020).
- [175] J. E. Samsonetti, Wavelengths, Transition Probabilities and Energy Levels for the Spectra of Rubidium (Rb I through Rb XXXVII), *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **35**, 301-421 (2006); Errata **37**, 1183 (2008).

- [176] Y. K. Hsieh, S. C. Yang, A. C. Tam, K. K. Verma, W. C. Stwalley, The RKR Potential Energy Curves for the $X^1\Sigma^+$ and $A^1\Sigma^+$ States of RbH, *J. Mol. Spectrosc.*, **83**, 311-316 (1980).
- [177] L. von Szentpaly, P. Fuentalba, H. Preuss, H. Stoll, Pseudopotential calculations on Rb_2^+ , Cs_2^+ , RbH^+ , CsH^+ and the mixed alkali dimer ions, *Chem. Phys. Lett*, **93**, 555-559 (1982).
- [178] M. Korek, S. Hammoud, T. Harb, Theoretical Calculation of the Low Laying Electronic States of the Molecular Ion RbH^+ , *Int. J. Quantum Chem.*, **110**, 787-797 (2009).

Dodatek

Tabela D1. Wartości energii (Hartree) dla cząsteczki KH wyznaczone metodą FS-CCSD (2,0) w bazie unANO-RCC+ dla stanów o symetrii $X^1\Sigma^+-4^1\Sigma^+$.

| R (Å) | $X^1\Sigma^+$ | $2^1\Sigma^+$ | $3^1\Sigma^+$ | $4^1\Sigma^+$ |
|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1.6 | -600.279484 | -600.174678 | | |
| 1.8 | -600.312996 | -600.205790 | | |
| 2.0 | -600.329329 | -600.224396 | -600.173332 | -600.158049 |
| 2.2 | -600.335120 | -600.235373 | -600.181556 | -600.167741 |
| 2.4 | -600.334646 | -600.241761 | -600.185684 | -600.172826 |
| 2.6 | -600.330642 | -600.245483 | -600.187585 | -600.175263 |
| 2.8 | -600.324819 | -600.247708 | -600.188401 | -600.176256 |
| 3.0 | -600.318215 | -600.249103 | -600.188786 | -600.176512 |
| 3.2 | -600.311444 | -600.250026 | -600.189097 | -600.176424 |
| 3.4 | -600.304866 | -600.250642 | -600.189511 | -600.176197 |
| 3.6 | -600.298691 | -600.251003 | -600.190101 | -600.175929 |
| 3.8 | -600.293054 | -600.251098 | -600.190880 | -600.175663 |
| 4.0 | -600.288046 | -600.250878 | -600.191828 | -600.175419 |
| 4.2 | -600.283755 | -600.250281 | -600.192911 | -600.175217 |
| 4.4 | -600.280188 | -600.249240 | -600.194083 | -600.175018 |
| 4.6 | -600.277374 | -600.247741 | -600.195295 | -600.174841 |
| 4.8 | -600.275255 | -600.245819 | -600.196506 | -600.174681 |
| 5.0 | -600.273722 | -600.243560 | -600.197681 | -600.174538 |
| 5.2 | -600.272974 | -600.243280 | -600.199733 | -600.174395 |
| 5.4 | -600.271900 | -600.238472 | -600.199829 | -600.174295 |
| 5.6 | -600.271389 | -600.235834 | -600.200772 | -600.174198 |
| 5.8 | -600.271042 | -600.233222 | -600.201621 | -600.174120 |
| 6.2 | -600.270646 | -600.228241 | -600.203031 | -600.174026 |
| 6.4 | -600.270536 | -600.225920 | -600.203575 | -600.173999 |
| 6.6 | -600.270460 | -600.223732 | -600.204004 | -600.173981 |
| 6.8 | -600.270398 | -600.221704 | -600.204311 | -600.173981 |

Tabela D1. Wartości energii (Hartree) dla cząsteczki KH wyznaczone metodą FS-CCSD (2,0) w bazie unANO-RCC+ dla stanów o symetrii $X^1\Sigma^+-4^1\Sigma^+$ - cd.

| R (Å) | $X^1\Sigma^+$ | $2^1\Sigma^+$ | $3^1\Sigma^+$ | $4^1\Sigma^+$ |
|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 7.0 | -600.270372 | -600.219848 | -600.204488 | -600.173962 |
| 7.2 | -600.270342 | -600.218116 | -600.204522 | -600.173969 |
| 7.4 | -600.270323 | -600.216620 | -600.204395 | -600.173978 |
| 7.6 | -600.270310 | -600.215344 | -600.204089 | -600.173993 |
| 7.8 | -600.270300 | -600.214301 | -600.203593 | -600.174012 |
| 8.0 | -600.270293 | -600.213487 | -600.202914 | -600.174035 |
| 8.2 | -600.270281 | -600.212875 | -600.202078 | -600.174064 |
| 8.4 | -600.270285 | -600.212433 | -600.201115 | -600.174094 |
| 8.6 | -600.270282 | -600.212117 | -600.200071 | -600.174129 |
| 8.8 | -600.270280 | -600.211894 | -600.198977 | -600.174166 |
| 9.0 | -600.270278 | -600.211737 | -600.197861 | -600.174205 |
| 9.2 | -600.270277 | -600.211625 | -600.196741 | -600.174245 |
| 9.4 | -600.270276 | -600.211546 | -600.195629 | -600.174286 |
| 9.6 | -600.270275 | -600.211489 | -600.194534 | -600.174328 |
| 9.8 | -600.270274 | -600.211448 | -600.193462 | -600.174369 |
| 10.0 | -600.270274 | -600.211419 | -600.192416 | -600.174409 |
| 10.4 | -600.270143 | -600.211264 | -600.190149 | -600.174558 |
| 11.0 | -600.270272 | -600.211354 | -600.187620 | -600.174587 |
| 12.0 | -600.270271 | -600.211339 | -600.183527 | -600.174714 |
| 14.0 | -600.270270 | -600.211333 | -600.177090 | -600.174799 |
| 16.0 | -600.270270 | -600.211332 | -600.174972 | -600.172122 |
| 18.0 | -600.270270 | -600.211332 | -600.174956 | -600.169910 |
| 20.0 | -600.270270 | -600.211332 | -600.174954 | -600.169905 |
| 30.0 | -600.270270 | -600.211331 | -600.174954 | -600.169885 |
| ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ |
| 200.0 | -600.270269 | -600.211331 | -600.174954 | -600.169873 |

Tabela D2. Wartości energii (Hartree) dla cząsteczki KH wyznaczone metodą FS-CCSD (2,0) w bazie unANO-RCC+ dla stanów o symetrii $1^1\Pi$ - $2^1\Pi$.

| R (Å) | $1^1\Pi$ | $2^1\Pi$ | R (Å) | $1^1\Pi$ | $2^1\Pi$ |
|-------|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|
| 2.0 | -600.194076 | -600.153738 | 7.0 | -600.211366 | -600.170058 |
| 2.2 | -600.203459 | -600.163182 | 7.2 | -600.211362 | -600.170043 |
| 2.4 | -600.208369 | -600.168068 | 7.4 | -600.211358 | -600.170028 |
| 2.6 | -600.210749 | -600.170360 | 7.6 | -600.211354 | -600.170014 |
| 2.8 | -600.211777 | -600.171257 | 7.8 | -600.211352 | -600.170002 |
| 3.0 | -600.212126 | -600.171458 | 8.0 | -600.211349 | -600.169990 |
| 3.2 | -600.212166 | -600.171349 | 8.2 | -600.213996 | -600.170770 |
| 3.4 | -600.212082 | -600.171129 | 8.4 | -600.211345 | -600.169971 |
| 3.6 | -600.211964 | -600.170888 | 8.6 | -600.211344 | -600.169963 |
| 3.8 | -600.211847 | -600.170663 | 8.8 | -600.211343 | -600.169939 |
| 4.0 | -600.211746 | -600.170468 | 9.0 | -600.211341 | -600.169949 |
| 4.2 | -600.211664 | -600.170307 | 9.2 | -600.211341 | -600.169933 |
| 4.4 | -600.211599 | -600.170186 | 9.4 | -600.211340 | -600.169930 |
| 4.6 | -600.211550 | -600.170111 | 9.6 | -600.211339 | -600.169934 |
| 4.8 | -600.211513 | -600.170080 | 9.8 | -600.211338 | -600.169925 |
| 5.0 | -600.211486 | -600.170079 | 10.0 | -600.211338 | -600.169926 |
| 5.2 | -600.210463 | -600.169999 | 10.4 | -600.211337 | -600.169920 |
| 5.4 | -600.211445 | -600.170102 | 11.0 | -600.211335 | -600.169912 |
| 5.6 | -600.211429 | -600.170110 | 12.0 | -600.211334 | -600.169904 |
| 5.8 | -600.211415 | -600.170114 | 14.0 | -600.211333 | -600.169898 |
| 6.0 | -600.211404 | -600.170113 | 16.0 | -600.211332 | -600.169895 |
| 6.2 | -600.211394 | -600.170108 | 18.0 | -600.211332 | -600.169890 |
| 6.4 | -600.211385 | -600.170098 | 20.0 | -600.211332 | -600.169886 |
| 6.6 | -600.211378 | -600.170086 | 30.0 | -600.211331 | -600.169875 |
| 6.8 | -600.211372 | -600.170073 | ⋮ | ⋮ | ⋮ |
| | | | 200.0 | -600.211331 | -600.169873 |

Tabela D3. Wartości energii (Hartree) dla cząsteczki KH wyznaczone metodą FS-CCSD (2,0) w bazie unANO-RCC+ dla stanów o symetrii $1^3\Sigma^+-4^3\Sigma^+$.

| R (Å) | $1^3\Sigma^+$ | $2^3\Sigma^+$ | $3^3\Sigma^+$ | $4^3\Sigma^+$ |
|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 2.0 | -600.240256 | -600.183103 | -600.159059 | -600.147577 |
| 2.2 | -600.250549 | -600.190848 | -600.169115 | -600.157219 |
| 2.4 | -600.256709 | -600.194667 | -600.174521 | -600.162124 |
| 2.6 | -600.260488 | -600.196527 | -600.177162 | -600.164281 |
| 2.8 | -600.262935 | -600.197607 | -600.178199 | -600.164904 |
| 3.0 | -600.264636 | -600.198521 | -600.178347 | -600.164709 |
| 3.2 | -600.265903 | -600.199518 | -600.178046 | -600.164108 |
| 3.4 | -600.266893 | -600.200642 | -600.177563 | -600.163328 |
| 3.6 | -600.267684 | -600.201851 | -600.177040 | -600.162497 |
| 3.8 | -600.268317 | -600.203076 | -600.176549 | -600.161680 |
| 4.0 | -600.268819 | -600.204257 | -600.176118 | -600.160915 |
| 4.2 | -600.269216 | -600.205392 | -600.175770 | -600.160603 |
| 4.4 | -600.269516 | -600.206379 | -600.175464 | -600.161670 |
| 4.6 | -600.269741 | -600.207242 | -600.175213 | -600.162660 |
| 4.8 | -600.269906 | -600.207981 | -600.175009 | -600.163535 |
| 5.0 | -600.270025 | -600.208604 | -600.174843 | -600.164299 |
| 5.2 | -600.270113 | -600.209127 | -600.174713 | -600.164965 |
| 5.4 | -600.270168 | -600.209552 | -600.174610 | -600.165544 |
| 5.6 | -600.270207 | -600.209903 | -600.174536 | -600.166063 |
| 5.8 | -600.270235 | -600.210193 | -600.174488 | -600.166544 |
| 6.0 | -600.270402 | -600.210435 | -600.173761 | -600.167653 |
| 6.2 | -600.270269 | -600.210640 | -600.174456 | -600.167435 |
| 6.4 | -600.270278 | -600.210803 | -600.174460 | -600.167815 |
| 6.6 | -600.270282 | -600.210931 | -600.174474 | -600.168147 |

Tabela D3. Wartości energii (Hartree) dla cząsteczki KH wyznaczone metodą FS-CCSD (2,0) w bazie unANO-RCC+ dla stanów o symetrii $1^3\Sigma^+-4^3\Sigma^+$ - cd.

| R (Å) | $1^3\Sigma^+$ | $2^3\Sigma^+$ | $3^3\Sigma^+$ | $4^3\Sigma^+$ |
|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 6.8 | -600.270281 | -600.211033 | -600.174495 | -600.168309 |
| 7.0 | -600.270287 | -600.211136 | -600.174517 | -600.168653 |
| 7.2 | -600.270285 | -600.211166 | -600.174548 | -600.168895 |
| 7.4 | -600.270284 | -600.211212 | -600.174579 | -600.169075 |
| 7.6 | -600.270283 | -600.211246 | -600.174611 | -600.169227 |
| 7.8 | -600.270282 | -600.211272 | -600.174643 | -600.169352 |
| 8.0 | -600.270280 | -600.211291 | -600.174675 | -600.169456 |
| 8.2 | -600.270280 | -600.211306 | -600.174705 | -600.169540 |
| 8.4 | -600.270278 | -600.211317 | -600.174735 | -600.169609 |
| 8.6 | -600.270278 | -600.211325 | -600.174763 | -600.169667 |
| 8.8 | -600.270277 | -600.211331 | -600.174788 | -600.169716 |
| 9.0 | -600.270276 | -600.211335 | -600.174810 | -600.169758 |
| 9.2 | -600.270276 | -600.211337 | -600.174831 | -600.169796 |
| 9.4 | -600.270275 | -600.211339 | -600.174849 | -600.169830 |
| 9.6 | -600.270274 | -600.211340 | -600.174865 | -600.169861 |
| 9.8 | -600.270274 | -600.211340 | -600.174880 | -600.169888 |
| 10.0 | -600.270274 | -600.211340 | -600.174892 | -600.169912 |
| 10.4 | -600.270143 | -600.211221 | -600.174962 | -600.170166 |
| 11.0 | -600.270272 | -600.211338 | -600.174932 | -600.169980 |
| 12.0 | -600.270271 | -600.211336 | -600.174948 | -600.169987 |
| 14.0 | -600.270270 | -600.211333 | -600.174956 | -600.169945 |
| 16.0 | -600.270270 | -600.211332 | -600.174956 | -600.169907 |
| 18.0 | -600.270270 | -600.211332 | -600.174955 | -600.169905 |
| 20.0 | -600.270270 | -600.211332 | -600.174954 | -600.169904 |
| 30.0 | -600.270270 | -600.211331 | -600.174954 | -600.169885 |
| ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ |
| 200.0 | -600.270269 | -600.211331 | -600.174954 | -600.169873 |

Tabela D4. Wartości energii (Hartree) dla cząsteczki KH wyznaczone metodą FS-CCSD (2,0) w bazie unANO-RCC+ dla stanów o symetrii $1^3\Pi$ - $2^3\Pi$.

| R (Å) | $1^3\Pi$ | $2^3\Pi$ | R (Å) | $1^3\Pi$ | $2^3\Pi$ |
|-------|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|
| 2.0 | -600.198191 | -600.160642 | 7.0 | -600.211375 | -600.170209 |
| 2.2 | -600.207364 | -600.169619 | 7.2 | -600.211368 | -600.170167 |
| 2.4 | -600.211911 | -600.174034 | 7.4 | -600.211362 | -600.170130 |
| 2.6 | -600.213847 | -600.175837 | 7.6 | -600.211358 | -600.170098 |
| 2.8 | -600.214406 | -600.176229 | 7.8 | -600.211354 | -600.170069 |
| 3.0 | -600.214303 | -600.175919 | 8.0 | -600.211351 | -600.170045 |
| 3.2 | -600.213931 | -600.175307 | 8.2 | -600.213989 | -600.170799 |
| 3.4 | -600.213491 | -600.174604 | 8.4 | -600.211346 | -600.170007 |
| 3.6 | -600.213072 | -600.173912 | 8.6 | -600.211345 | -600.169992 |
| 3.8 | -600.212710 | -600.173275 | 8.8 | -600.211343 | -600.169962 |
| 4.0 | -600.212412 | -600.172710 | 9.0 | -600.211342 | -600.169968 |
| 4.2 | -600.212174 | -600.172222 | 9.2 | -600.211341 | -600.169948 |
| 4.4 | -600.211988 | -600.171815 | 9.4 | -600.211340 | -600.169942 |
| 4.6 | -600.211845 | -600.171490 | 9.6 | -600.211339 | -600.169943 |
| 4.8 | -600.211736 | -600.171242 | 9.8 | -600.211338 | -600.169933 |
| 5.0 | -600.211653 | -600.171053 | 10.0 | -600.211338 | -600.169932 |
| 5.2 | -600.210599 | -600.170747 | 10.4 | -600.211337 | -600.169923 |
| 5.4 | -600.211538 | -600.170782 | 11.0 | -600.211335 | -600.169914 |
| 5.6 | -600.211499 | -600.170677 | 12.0 | -600.211334 | -600.169905 |
| 5.8 | -600.211467 | -600.170586 | 14.0 | -600.211333 | -600.169898 |
| 6.0 | -600.211442 | -600.170505 | 16.0 | -600.211332 | -600.169895 |
| 6.2 | -600.211422 | -600.170433 | 18.0 | -600.211332 | -600.169890 |
| 6.4 | -600.211406 | -600.170368 | 20.0 | -600.211332 | -600.169886 |
| 6.6 | -600.211393 | -600.170310 | 30.0 | -600.211331 | -600.169875 |
| 6.8 | -600.211383 | -600.170257 | ⋮ | ⋮ | ⋮ |
| | | | 200.0 | -600.211331 | -600.211331 |

Tabela D5. Wartości energii (Hartree) dla cząsteczki KH wyznaczone metodą FS-CCSD (2,0) w bazie unANO-RCC+ dla stanów o symetrii $1^1\Delta$ i $1^3\Delta$.

| R (Å) | $1^1\Delta$ | $1^3\Delta$ | R (Å) | $1^1\Delta$ | $1^3\Delta$ |
|-------|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|
| 2.0 | -600.152941 | -600.153065 | 7.6 | -600.169869 | -600.169869 |
| 2.2 | -600.162429 | -600.162532 | 7.8 | -600.169870 | -600.169870 |
| 2.4 | -600.167390 | -600.167476 | 8.0 | -600.169867 | -600.169868 |
| 2.6 | -600.169772 | -600.169843 | 8.2 | -600.169867 | -600.169867 |
| 2.8 | -600.170762 | -600.170819 | 8.4 | -600.169868 | -600.169868 |
| 3.0 | -600.171049 | -600.171094 | 8.6 | -600.169867 | -600.169867 |
| 3.2 | -600.171015 | -600.171050 | 8.8 | -600.169867 | -600.169867 |
| 3.4 | -600.170858 | -600.170886 | 9.0 | -600.169867 | -600.169867 |
| 3.6 | -600.170673 | -600.170695 | 9.2 | -600.169867 | -600.169867 |
| 3.8 | -600.170500 | -600.170517 | 9.4 | -600.169867 | -600.169867 |
| 4.0 | -600.170355 | -600.170369 | 9.6 | -600.169867 | -600.169867 |
| 4.2 | -600.170239 | -600.170248 | 9.8 | -600.169867 | -600.169867 |
| 4.4 | -600.170171 | -600.170157 | 10.0 | -600.169867 | -600.169867 |
| 4.6 | -600.170116 | -600.170087 | 10.2 | -600.169867 | -600.169868 |
| 4.8 | -600.170028 | -600.170033 | 11.0 | -600.169868 | -600.169868 |
| 5.0 | -600.169988 | -600.169993 | 12.0 | -600.169869 | -600.169869 |
| 5.2 | -600.169960 | -600.169962 | 14.0 | -600.169870 | -600.169870 |
| 5.4 | -600.169976 | -600.169978 | 16.0 | -600.169871 | -600.169871 |
| 5.6 | -600.169954 | -600.169956 | 18.0 | -600.169872 | -600.169872 |
| 5.8 | -600.169906 | -600.169908 | 20.0 | -600.169872 | -600.169872 |
| 6.0 | -600.169896 | -600.169898 | 30.0 | -600.169873 | -600.169873 |
| 6.2 | -600.169909 | -600.169910 | ⋮ | ⋮ | ⋮ |
| 6.4 | -600.169899 | -600.169900 | 200.0 | -600.169873 | -600.169873 |
| 6.6 | -600.169879 | -600.169880 | | | |
| 6.8 | -600.169876 | -600.169876 | | | |
| 7.0 | -600.169873 | -600.169874 | | | |
| 7.2 | -600.169871 | -600.169872 | | | |
| 7.4 | -600.169870 | -600.169870 | | | |

Tabela D6. Wartości energii (Hartree) dla jonu KH^+ wyznaczone metodą FS-CCSD (1,0) w bazie unANO-RCC+ dla stanów o symetrii $X^2\Sigma^+-5^2\Sigma^+$.

| R (Å) | $X^2\Sigma^+$ | $2^2\Sigma^+$ | $3^2\Sigma^+$ | $4^2\Sigma^+$ | $5^2\Sigma^+$ |
|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 2.0 | -600.094477 | -599.701356 | -599.640970 | -599.591957 | -599.548268 |
| 2.2 | -600.104245 | -599.709877 | -599.650182 | -599.606131 | -599.567673 |
| 2.4 | -600.109369 | -599.721615 | -599.660153 | -599.621736 | -599.585354 |
| 2.6 | -600.111836 | -599.734848 | -599.669403 | -599.637597 | -599.599288 |
| 2.8 | -600.112858 | -599.747959 | -599.677435 | -599.652040 | -599.610193 |
| 3.0 | -600.113054 | -599.759776 | -599.684293 | -599.664371 | -599.619056 |
| 3.2 | -600.112997 | -599.769701 | -599.690217 | -599.674643 | -599.626477 |
| 3.4 | -600.112893 | -599.777597 | -599.695493 | -599.683101 | -599.632797 |
| 3.6 | -600.112668 | -599.783592 | -599.700400 | -599.689956 | -599.638223 |
| 3.8 | -600.112455 | -599.787930 | -599.705147 | -599.695385 | -599.642894 |
| 4.0 | -600.112271 | -599.790887 | -599.709794 | -599.699631 | -599.646914 |
| 4.2 | -600.112118 | -599.792723 | -599.714269 | -599.702998 | -599.650373 |
| 4.4 | -600.111993 | -599.793667 | -599.718489 | -599.705747 | -599.653378 |
| 4.6 | -600.111893 | -599.793913 | -599.722411 | -599.708059 | -599.656175 |
| 4.8 | -600.111813 | -599.793622 | -599.726028 | -599.710050 | -599.659652 |
| 5.0 | -600.111748 | -599.792927 | -599.729345 | -599.711794 | -599.664388 |
| 5.2 | -600.111696 | -599.791937 | -599.732374 | -599.713346 | -599.669323 |
| 5.4 | -600.111653 | -599.790742 | -599.735126 | -599.714744 | -599.674034 |
| 5.6 | -600.111618 | -599.789412 | -599.737612 | -599.716015 | -599.678426 |
| 5.8 | -600.111590 | -599.788006 | -599.739842 | -599.717180 | -599.682476 |
| 6.0 | -600.111566 | -599.786569 | -599.741825 | -599.718252 | -599.686184 |
| 6.2 | -600.111546 | -599.785136 | -599.743567 | -599.719242 | -599.689562 |
| 6.4 | -600.111529 | -599.783734 | -599.745078 | -599.720157 | -599.692628 |
| 6.6 | -600.111515 | -599.782383 | -599.746365 | -599.721005 | -599.695402 |
| 6.8 | -600.111503 | -599.781099 | -599.747438 | -599.721789 | -599.697908 |
| 7.0 | -600.111493 | -599.779894 | -599.748306 | -599.722516 | -599.700165 |

Tabela D6. Wartości energii (Hartree) dla jonu KH^+ wyznaczone metodą FS-CCSD (1,0) w bazie unANO-RCC+ dla stanów o symetrii $X^2\Sigma^+-5^2\Sigma^+$ - cd.

| R (Å) | $X^2\Sigma^+$ | $2^2\Sigma^+$ | $3^2\Sigma^+$ | $4^2\Sigma^+$ | $5^2\Sigma^+$ |
|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 7.2 | -600.111484 | -599.778777 | -599.748979 | -599.723190 | -599.702196 |
| 7.4 | -600.111476 | -599.777755 | -599.749471 | -599.723816 | -599.704019 |
| 7.6 | -600.111470 | -599.776831 | -599.749794 | -599.724398 | -599.705652 |
| 7.8 | -600.111464 | -599.776006 | -599.749963 | -599.724939 | -599.707109 |
| 8.0 | -600.111459 | -599.775278 | -599.749997 | -599.725445 | -599.708405 |
| 8.2 | -600.111454 | -599.774642 | -599.749912 | -599.725917 | -599.709552 |
| 8.4 | -600.111450 | -599.774091 | -599.749727 | -599.726360 | -599.710561 |
| 8.6 | -600.111447 | -599.773617 | -599.749461 | -599.726775 | -599.711444 |
| 8.8 | -600.111443 | -599.773211 | -599.749132 | -599.727165 | -599.712209 |
| 9.0 | -600.111441 | -599.772865 | -599.748755 | -599.727531 | -599.712865 |
| 9.2 | -600.111438 | -599.772569 | -599.748347 | -599.727877 | -599.713421 |
| 9.4 | -600.111436 | -599.772316 | -599.747919 | -599.728203 | -599.713886 |
| 9.6 | -600.111434 | -599.772100 | -599.747483 | -599.728511 | -599.714266 |
| 9.8 | -600.111432 | -599.771914 | -599.747045 | -599.728803 | -599.714571 |
| 10.0 | -600.111431 | -599.771753 | -599.746614 | -599.729079 | -599.714806 |
| 10.4 | -600.111428 | -599.771493 | -599.745787 | -599.729588 | -599.715099 |
| 10.6 | -600.111427 | -599.771386 | -599.745397 | -599.729823 | -599.715170 |
| 10.8 | -600.111426 | -599.771292 | -599.745024 | -599.730047 | -599.715198 |
| 12.0 | -600.111421 | -599.770909 | -599.743164 | -599.730461 | -599.714790 |
| 14.0 | -600.111416 | -599.770608 | -599.741182 | -599.730837 | -599.713535 |
| 16.0 | -600.111414 | -599.770471 | -599.739989 | -599.733374 | -599.712696 |
| 18.0 | -600.111413 | -599.770400 | -599.739202 | -599.733988 | -599.712230 |
| 20.0 | -600.111413 | -599.770360 | -599.738651 | -599.734433 | -599.711957 |
| 30.0 | -600.111412 | -599.770300 | -599.737382 | -599.735512 | -599.711503 |
| ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ |
| 200.0 | -600.111411 | -599.770286 | -599.736410 | -599.736410 | -599.711347 |

Tabela D7. Wartości energii (Hartree) dla jonu KH^+ wyznaczone metodą FS-CCSD (1,0) w bazie unANO-RCC+ dla stanów o symetrii $1^2\Pi$ - $2^2\Pi$.

| R (Å) | $1^2\Pi$ | $2^2\Pi$ | R (Å) | $1^2\Pi$ | $2^2\Pi$ |
|-------|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|
| 2.0 | -599.697092 | -599.608413 | 7.2 | -599.735408 | -599.709316 |
| 2.2 | -599.704385 | -599.612219 | 7.4 | -599.735388 | -599.709740 |
| 2.4 | -599.711454 | -599.618246 | 7.6 | -599.735379 | -599.710084 |
| 2.6 | -599.717618 | -599.625480 | 7.8 | -599.735379 | -599.710362 |
| 2.8 | -599.722674 | -599.633246 | 8.0 | -599.735387 | -599.710583 |
| 3.0 | -599.726659 | -599.641129 | 8.2 | -599.735402 | -599.710757 |
| 3.2 | -599.729706 | -599.648841 | 8.4 | -599.735422 | -599.710892 |
| 3.4 | -599.731970 | -599.656169 | 8.6 | -599.735447 | -599.710996 |
| 3.6 | -599.733599 | -599.662970 | 8.8 | -599.735476 | -599.711074 |
| 3.8 | -599.734726 | -599.669170 | 9.0 | -599.735507 | -599.711131 |
| 4.0 | -599.735465 | -599.674746 | 9.2 | -599.735540 | -599.711173 |
| 4.2 | -599.735915 | -599.679713 | 9.4 | -599.735573 | -599.711202 |
| 4.4 | -599.736159 | -599.684108 | 9.6 | -599.735607 | -599.711222 |
| 4.6 | -599.736260 | -599.687977 | 9.8 | -599.735641 | -599.711234 |
| 4.8 | -599.736269 | -599.691370 | 10.0 | -599.735675 | -599.711242 |
| 5.0 | -599.736223 | -599.694336 | 10.4 | -599.735739 | -599.711245 |
| 5.2 | -599.736145 | -599.696922 | 10.6 | -599.735770 | -599.711244 |
| 5.4 | -599.736051 | -599.699169 | 10.8 | -599.735799 | -599.711242 |
| 5.6 | -599.735953 | -599.701117 | 12.0 | -599.735949 | -599.711223 |
| 5.8 | -599.735855 | -599.702799 | 14.0 | -599.736113 | -599.711215 |
| 6.0 | -599.735762 | -599.704245 | 16.0 | -599.736208 | -599.711228 |
| 6.2 | -599.735676 | -599.705482 | 18.0 | -599.736267 | -599.711246 |
| 6.4 | -599.735600 | -599.706535 | 20.0 | -599.736305 | -599.711262 |
| 6.6 | -599.735535 | -599.707426 | 30.0 | -599.736379 | -599.711312 |
| 6.8 | -599.735481 | -599.708174 | ⋮ | ⋮ | ⋮ |
| 7.0 | -599.735439 | -599.708799 | 200.0 | -599.736410 | -599.711347 |

Tabela D8. Wartości energii (Hartree) dla jonu KH^+ wyznaczone metodą FS-CCSDT (1,0) w bazie unPBS+ dla stanów o symetrii $X^2\Sigma^+-5^2\Sigma^+$.

| R (Å) | $X^2\Sigma^+$ | $2^2\Sigma^+$ | $3^2\Sigma^+$ | $4^2\Sigma^+$ | $5^2\Sigma^+$ |
|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 2.0 | -599.7981140 | -599.339387 | -599.339387 | -599.297230 | |
| 2.2 | -599.8084299 | -599.411659 | -599.349934 | -599.308678 | |
| 2.4 | -599.8138831 | -599.423965 | -599.360677 | -599.324601 | |
| 2.6 | -599.8165714 | -599.437340 | -599.370409 | -599.340233 | |
| 2.8 | -599.8177515 | -599.450362 | -599.378778 | -599.354509 | |
| 3.0 | -599.8181553 | -599.462020 | -599.385863 | -599.366955 | |
| 3.2 | -599.8181856 | -599.471808 | -599.391876 | -599.377573 | |
| 3.4 | -599.8180519 | -599.479612 | -599.397063 | -599.386539 | |
| 3.6 | -599.8178608 | -599.485560 | -599.401727 | -599.394000 | |
| 3.8 | -599.8176661 | -599.489892 | -599.406267 | -599.399949 | |
| 4.0 | -599.8174918 | -599.492886 | -599.410995 | -599.404405 | |
| 4.2 | -599.8173454 | -599.494807 | -599.415785 | -599.407754 | |
| 4.4 | -599.8172263 | -599.495893 | -599.420381 | -599.410447 | |
| 4.6 | -599.8171308 | -599.496338 | -599.424670 | -599.412738 | |
| 4.8 | -599.8170543 | -599.496294 | -599.428624 | -599.414753 | |
| 5.0 | -599.8169928 | -599.495874 | -599.432245 | -599.416555 | -599.367647 |
| 5.2 | -599.8169427 | -599.495165 | -599.435541 | -599.418182 | -599.372919 |
| 5.4 | -599.8169017 | -599.494234 | -599.438525 | -599.419657 | -599.377825 |
| 5.6 | -599.8168677 | -599.493136 | -599.441208 | -599.420997 | -599.382354 |
| 5.8 | -599.8168393 | -599.491919 | -599.443603 | -599.422218 | -599.386506 |
| 6.0 | -599.8168153 | -599.490623 | -599.445722 | -599.423333 | -599.390295 |
| 6.2 | -599.8167952 | -599.489283 | -599.447579 | -599.424355 | -599.393738 |
| 6.4 | -599.8167781 | -599.487931 | -599.449188 | -599.425293 | -599.396858 |
| 6.6 | -599.8167635 | -599.486593 | -599.450560 | -599.426157 | -599.399677 |
| 6.8 | -599.8167509 | -599.485292 | -599.451709 | -599.426955 | -599.402219 |

Tabela D8. Wartości energii (Hartree) dla jonu KH^+ wyznaczone metodą FS-CCSDT (1,0) w bazie unPBS+ dla stanów o symetrii $X^2\Sigma^+-5^2\Sigma^+$ - cd.

| R (Å) | $X^2\Sigma^+$ | $2^2\Sigma^+$ | $3^2\Sigma^+$ | $4^2\Sigma^+$ | $5^2\Sigma^+$ |
|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 8.2 | -599.8166976 | -599.478406 | -599.454626 | -599.431171 | -599.413930 |
| 7.0 | -599.8167399 | -599.484047 | -599.452647 | -599.427695 | -599.404507 |
| 7.2 | -599.8167304 | -599.482876 | -599.453388 | -599.428382 | -599.406560 |
| 7.4 | -599.8167220 | -599.481789 | -599.453943 | -599.429020 | -599.408399 |
| 7.6 | -599.8167147 | -599.480795 | -599.454329 | -599.429615 | -599.410039 |
| 7.8 | -599.8167082 | -599.479900 | -599.454560 | -599.430169 | -599.411498 |
| 8.0 | -599.8167026 | -599.479105 | -599.454653 | -599.430687 | -599.412791 |
| 8.4 | -599.8166932 | -599.477800 | -599.454498 | -599.431624 | -599.414929 |
| 8.6 | -599.8166894 | -599.477279 | -599.454287 | -599.432048 | -599.415800 |
| 8.8 | -599.8166860 | -599.476833 | -599.454011 | -599.432447 | -599.416553 |
| 9.0 | -599.8166831 | -599.476453 | -599.453686 | -599.432821 | -599.417199 |
| 9.2 | -599.8166804 | -599.476131 | -599.453327 | -599.433173 | -599.417747 |
| 9.4 | -599.8166781 | -599.475856 | -599.452946 | -599.433505 | -599.418206 |
| 9.6 | -599.8166759 | -599.475623 | -599.452552 | -599.433818 | -599.418584 |
| 9.8 | -599.8166740 | -599.475423 | -599.452155 | -599.434113 | -599.418888 |
| 10.0 | -599.8166722 | -599.475251 | -599.451758 | -599.434392 | -599.419127 |
| 10.2 | -599.8166706 | -599.475103 | -599.451369 | -599.434656 | -599.419306 |
| 10.4 | -599.8166691 | -599.474974 | -599.450989 | -599.434906 | -599.419432 |
| 10.6 | -599.8166677 | -599.474861 | -599.450621 | -599.435143 | -599.419510 |
| 10.8 | -599.8166664 | -599.474762 | -599.450268 | -599.435367 | -599.419548 |
| 11.0 | -599.8166652 | -599.474674 | -599.449929 | -599.435581 | -599.419550 |
| 12.0 | -599.8166603 | -599.474357 | -599.448468 | -599.436503 | -599.419190 |
| 14.0 | -599.8166542 | -599.474039 | -599.446510 | -599.437822 | -599.417937 |
| 16.0 | -599.8166507 | -599.473893 | -599.445323 | -599.438704 | -599.417052 |
| 18.0 | -599.8166485 | -599.473817 | -599.444537 | -599.439319 | -599.416556 |
| 20.0 | -599.8166468 | -599.473774 | -599.443986 | -599.439765 | -599.416267 |
| 30.0 | -599.8166437 | -599.473707 | -599.442718 | -599.440845 | -599.415789 |
| ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ |
| 200.0 | -599.814315 | -599.471570 | -599.439400 | -599.439400 | -599.413390 |

Tabela D9. Wartości energii (Hartree) dla jonu KH^+ wyznaczone metodą FS-CCSDT (1,0) w bazie unPBS+ dla stanów o symetrii $1^2\Pi - 2^2\Pi$.

| R (Å) | $1^2\Pi$ | $2^2\Pi$ |
|-------|-------------|-------------|
| 2.0 | -599.388776 | -599.29723 |
| 2.2 | -599.398407 | -599.305028 |
| 2.4 | -599.407018 | -599.314558 |
| 2.6 | -599.414294 | -599.324614 |
| 2.8 | -599.420234 | -599.334461 |
| 3.0 | -599.424995 | -599.343733 |
| 3.2 | -599.428777 | -599.352279 |
| 3.4 | -599.431764 | -599.360057 |
| 3.6 | -599.434114 | -599.367078 |
| 3.8 | -599.435951 | -599.373382 |
| 4.0 | -599.437374 | -599.379016 |
| 4.2 | -599.438458 | -599.384031 |
| 4.4 | -599.439264 | -599.388478 |
| 4.6 | -599.439843 | -599.392407 |
| 4.8 | -599.440237 | -599.395863 |
| 5.0 | -599.440485 | -599.398892 |
| 5.2 | -599.440621 | -599.401532 |
| 5.4 | -599.440675 | -599.403824 |
| 5.6 | -599.440674 | -599.405800 |
| 5.8 | -599.440638 | -599.407496 |
| 6.0 | -599.440584 | -599.408941 |
| 6.2 | -599.440527 | -599.410164 |
| 6.4 | -599.440474 | -599.411192 |
| 6.6 | -599.440433 | -599.412050 |
| 6.8 | -599.440405 | -599.412761 |
| 7.0 | -599.440391 | -599.413345 |

Tabela D9. Wartości energii (Hartree) dla jonu KH^+ wyznaczone metodą FS-CCSDT (1,0) w bazie unPBS+ dla stanów o symetrii $1^2\Pi - 2^2\Pi$ -cd.

| R (Å) | $1^2\Pi$ | $2^2\Pi$ |
|-------|-------------|-------------|
| 8.0 | -599.440499 | -599.414967 |
| 8.2 | -599.440542 | -599.415122 |
| 8.4 | -599.440588 | -599.415242 |
| 8.6 | -599.440636 | -599.415335 |
| 8.8 | -599.440684 | -599.415405 |
| 9.0 | -599.440733 | -599.415457 |
| 9.2 | -599.440780 | -599.415495 |
| 9.4 | -599.440826 | -599.415522 |
| 9.8 | -599.440913 | -599.415540 |
| 10.0 | -599.440954 | -599.415558 |
| 10.2 | -599.440993 | -599.415560 |
| 10.4 | -599.441031 | -599.415560 |
| 10.6 | -599.441066 | -599.415558 |
| 10.8 | -599.441099 | -599.415555 |
| 11.0 | -599.441131 | -599.415551 |
| 12.0 | -599.441266 | -599.415529 |
| 14.0 | -599.441445 | -599.415511 |
| 16.0 | -599.441549 | -599.415517 |
| 18.0 | -599.441612 | -599.415531 |
| 20.0 | -599.441652 | -599.415545 |
| 30.0 | -599.441728 | -599.415591 |

Tabela D10. Wartości energii (Hartree) dla jonu KH^- wyznaczone metodą FS-CCSD (0,1) w bazie Sadleja pVTZ dla stanu o symetrii $X^2\Sigma^+$.

| R (Å) | $X^2\Sigma^+$ | R (Å) | $X^2\Sigma^+$ |
|-------|---------------|-------|---------------|
| 1.4 | -599.708767 | 6.0 | -599.805355 |
| 1.5 | -599.749229 | 6.2 | -599.804497 |
| 1.6 | -599.779893 | 6.4 | -599.803734 |
| 1.65 | -599.792166 | 6.6 | -599.803055 |
| 1.7 | -599.802696 | 6.8 | -599.802451 |
| 1.8 | -599.819303 | 7.0 | -599.801913 |
| 2.0 | -599.839188 | 7.2 | -599.801433 |
| 2.2 | -599.847606 | 7.4 | -599.801005 |
| 2.4 | -599.849561 | 7.6 | -599.800622 |
| 2.6 | -599.848078 | 7.8 | -599.800278 |
| 2.8 | -599.844917 | 8.0 | -599.799970 |
| 3.0 | -599.841044 | 8.2 | -599.799693 |
| 3.2 | -599.836972 | 8.4 | -599.799442 |
| 3.4 | -599.832981 | 8.6 | -599.799216 |
| 3.6 | -599.829223 | 8.8 | -599.799011 |
| 3.8 | -599.825775 | 9.0 | -599.798826 |
| 4.0 | -599.822661 | 9.2 | -599.798657 |
| 4.2 | -599.819877 | 9.4 | -599.798503 |
| 4.4 | -599.817400 | 9.6 | -599.798363 |
| 4.6 | -599.815202 | 9.8 | -599.798236 |
| 4.8 | -599.813253 | 10.0 | -599.798119 |
| 5.0 | -599.811522 | 10.2 | -599.798012 |
| 5.2 | -599.809985 | 10.4 | -599.797915 |
| 5.4 | -599.808618 | 10.6 | -599.797825 |
| 5.6 | -599.807401 | 10.8 | -599.797743 |
| 5.8 | -599.806318 | 11.0 | -599.797667 |

Tabela D10. Wartości energii (Hartree) dla jonu KH^- wyznaczone metodą FS-CCSD (0,1) w bazie Sadleja pVTZ dla stanu o symetrii $X^2\Sigma^+$ - cd.

| R (Å) | $X^2\Sigma^+$ | R (Å) | $X^2\Sigma^+$ |
|-------|---------------|-------|---------------|
| 11.2 | -599.797598 | 16.0 | -599.796835 |
| 11.4 | -599.797534 | 16.4 | -599.796810 |
| 11.6 | -599.797475 | 18.0 | -599.796738 |
| 11.8 | -599.797420 | 20.0 | -599.796689 |
| 12.0 | -599.797369 | 22.0 | -599.796664 |
| 12.2 | -599.797322 | 24.0 | -599.796650 |
| 12.4 | -599.797279 | 26.0 | -599.796641 |
| 12.6 | -599.797238 | 28.0 | -599.796635 |
| 12.8 | -599.797200 | 30.0 | -599.796631 |
| 13.0 | -599.797165 | | |
| 13.2 | -599.797132 | | |
| 13.4 | -599.797101 | | |
| 13.6 | -599.797073 | | |
| 13.8 | -599.797045 | | |
| 14.0 | -599.797020 | | |
| 14.2 | -599.796996 | | |
| 14.4 | -599.796974 | | |
| 14.6 | -599.796952 | | |
| 14.8 | -599.796933 | | |
| 15.0 | -599.796914 | ⋮ | ⋮ |
| 15.4 | -599.796879 | 200.0 | -599.796618 |

Tabela D11. Wartości energii (Hartree) dla jonu KH^- wyznaczone metodą FS-CCSDT' (0,1) w bazie Sadleja pVTZ dla stanu o symetrii $X^2\Sigma^+$.

| R (Å) | $X^2\Sigma^+$ | R (Å) | $X^2\Sigma^+$ |
|-------|---------------|-------|---------------|
| 1.5 | -599.753507 | 6.4 | -599.809141 |
| 1.6 | -599.783974 | 6.6 | -599.808452 |
| 1.8 | -599.823196 | 6.8 | -599.807836 |
| 2.0 | -599.843050 | 7.0 | -599.807284 |
| 2.2 | -599.851523 | 7.2 | -599.806791 |
| 2.4 | -599.853581 | 7.4 | -599.806348 |
| 2.6 | -599.852228 | 7.6 | -599.805950 |
| 2.8 | -599.849210 | 7.8 | -599.805593 |
| 3.0 | -599.845483 | 8.0 | -599.805272 |
| 3.2 | -599.841554 | 8.2 | -599.804982 |
| 3.4 | -599.837697 | 8.4 | -599.804719 |
| 3.6 | -599.834063 | 8.6 | -599.804482 |
| 3.8 | -599.830724 | 8.8 | -599.804267 |
| 4.0 | -599.827707 | 9.0 | -599.804071 |
| 4.2 | -599.825005 | 9.2 | -599.803893 |
| 4.4 | -599.822597 | 9.4 | -599.803731 |
| 4.6 | -599.820458 | 9.6 | -599.803583 |
| 4.8 | -599.818556 | 9.8 | -599.803448 |
| 5.0 | -599.816864 | 10.0 | -599.803324 |
| 5.2 | -599.815357 | 11.0 | -599.802842 |
| 5.4 | -599.814012 | 12.0 | -599.802521 |
| 5.6 | -599.812809 | 14.0 | -599.802140 |
| 5.8 | -599.811734 | 16.0 | -599.801935 |
| 6.0 | -599.810772 | 18.0 | -599.801825 |
| 6.2 | -599.809911 | 20.0 | -599.801771 |
| | | ⋮ | ⋮ |
| | | 200.0 | -599.801694 |

Tabela D12. Wartości energii (Hartree) dla cząsteczki RbH wyznaczone metodą FS-CCSD (2,0) w bazie unANO-RCC+ dla stanów o symetrii $X^1\Sigma^+-4^1\Sigma^+$.

| R (Å) | $X^1\Sigma^+$ | $2^1\Sigma^+$ | $3^1\Sigma^+$ | $4^1\Sigma^+$ |
|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 2.0 | -2939.990434 | -2939.888609 | -2939.847849 | -2939.825567 |
| 2.2 | -2940.002438 | -2939.902184 | -2939.858772 | -2939.838557 |
| 2.4 | -2940.004120 | -2939.910717 | -2939.864756 | -2939.845742 |
| 2.59 | -2940.002044 | -2939.915664 | -2939.867797 | -2939.849513 |
| 2.8 | -2939.998269 | -2939.919079 | -2939.869336 | -2939.851477 |
| 3.0 | -2939.992655 | -2939.920943 | -2939.869902 | -2939.852159 |
| 3.2 | -2939.986492 | -2939.922190 | -2939.870060 | -2939.852313 |
| 3.4 | -2939.980218 | -2939.923027 | -2939.870097 | -2939.852232 |
| 3.6 | -2939.974117 | -2939.923598 | -2939.870156 | -2939.852078 |
| 3.8 | -2939.968363 | -2939.923955 | -2939.870304 | -2939.851928 |
| 4.0 | -2939.963070 | -2939.924091 | -2939.870565 | -2939.851816 |
| 4.2 | -2939.958319 | -2939.923964 | -2939.870943 | -2939.851750 |
| 4.4 | -2939.954179 | -2939.923514 | -2939.871429 | -2939.851725 |
| 4.6 | -2939.950699 | -2939.922656 | -2939.872005 | -2939.851738 |
| 4.8 | -2939.947904 | -2939.921396 | -2939.872660 | -2939.851776 |
| 5.0 | -2939.945764 | -2939.919730 | -2939.873361 | -2939.851839 |
| 5.2 | -2939.944194 | -2939.917723 | -2939.874084 | -2939.851924 |
| 5.4 | -2939.943082 | -2939.915469 | -2939.874805 | -2939.852031 |
| 5.6 | -2939.942311 | -2939.913071 | -2939.875507 | -2939.852162 |
| 5.8 | -2939.941783 | -2939.910614 | -2939.876180 | -2939.852312 |
| 6.0 | -2939.941422 | -2939.908170 | -2939.876821 | -2939.852436 |
| 6.2 | -2939.941174 | -2939.905768 | -2939.877433 | -2939.852584 |
| 6.4 | -2939.941003 | -2939.903440 | -2939.877980 | -2939.852729 |
| 6.6 | -2939.940884 | -2939.901205 | -2939.878458 | -2939.852871 |
| 6.8 | -2939.940802 | -2939.899074 | -2939.878861 | -2939.853009 |

Tabela D12. Wartości energii (Hartree) dla cząsteczki RbH wyznaczone metodą FS-CCSD (2,0) w bazie unANO-RCC+ dla stanów o symetrii $X^1\Sigma^+-4^1\Sigma^+$ - cd.

| R (Å) | $X^1\Sigma^+$ | $2^1\Sigma^+$ | $3^1\Sigma^+$ | $4^1\Sigma^+$ |
|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 7.0 | -2939.940744 | -2939.897059 | -2939.879185 | -2939.853145 |
| 7.2 | -2939.940703 | -2939.895169 | -2939.879423 | -2939.853277 |
| 7.4 | -2939.940674 | -2939.893416 | -2939.879567 | -2939.853405 |
| 7.6 | -2939.940654 | -2939.891815 | -2939.879602 | -2939.853527 |
| 7.8 | -2939.940639 | -2939.890385 | -2939.879513 | -2939.853640 |
| 8.0 | -2939.940629 | -2939.889144 | -2939.879277 | -2939.853741 |
| 8.2 | -2939.940621 | -2939.888109 | -2939.878880 | -2939.853826 |
| 8.4 | -2939.940601 | -2939.887409 | -2939.877844 | -2939.853778 |
| 8.6 | -2939.940611 | -2939.886652 | -2939.877596 | -2939.853968 |
| 8.8 | -2939.940607 | -2939.886190 | -2939.876752 | -2939.854037 |
| 9.0 | -2939.940605 | -2939.885859 | -2939.875817 | -2939.854105 |
| 9.2 | -2939.940719 | -2939.877882 | -2939.872462 | -2939.853691 |
| 9.4 | -2939.940579 | -2939.885640 | -2939.873626 | -2939.854242 |
| 9.6 | -2939.940600 | -2939.885343 | -2939.872782 | -2939.854296 |
| 9.8 | -2939.940291 | -2939.888910 | -2939.871430 | -2939.852646 |
| 10.0 | -2939.940598 | -2939.885200 | -2939.870749 | -2939.854409 |
| 12.0 | -2939.940594 | -2939.885051 | -2939.861975 | -2939.854735 |
| 14.0 | -2939.940593 | -2939.885043 | -2939.855651 | -2939.854657 |
| 16.0 | -2939.940593 | -2939.885041 | -2939.854852 | -2939.851086 |
| 18.0 | -2939.940593 | -2939.885041 | -2939.854826 | -2939.850957 |
| 20.0 | -2939.940593 | -2939.885041 | -2939.854808 | -2939.850954 |
| 30.0 | -2939.940591 | -2939.885038 | -2939.854788 | -2939.850990 |
| ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ |
| 200.0 | -2939.940592 | -2939.885041 | -2939.854785 | -2939.850954 |

Tabela D13. Wartości energii (Hartree) dla cząsteczki RbH wyznaczone metodą FS-CCSD (2,0) w bazie unANO-RCC+ dla stanów o symetrii $1^1\Pi$ - $2^1\Pi$.

| R (Å) | $1^1\Pi$ | $2^1\Pi$ | R (Å) | $1^1\Pi$ | $2^1\Pi$ |
|-------|--------------|--------------|-------|--------------|--------------|
| 2.0 | -2939.858957 | -2939.829259 | 7.0 | -2939.885085 | -2939.855078 |
| 2.2 | -2939.871508 | -2939.841699 | 7.2 | -2939.885080 | -2939.855021 |
| 2.4 | -2939.878706 | -2939.848773 | 7.4 | -2939.885076 | -2939.854970 |
| 2.59 | -2939.882502 | -2939.852502 | 7.6 | -2939.885071 | -2939.854929 |
| 2.7 | -2939.883807 | -2939.853773 | 7.8 | -2939.885067 | -2939.854898 |
| 2.8 | -2939.884600 | -2939.854545 | 8.0 | -2939.885063 | -2939.854876 |
| 3.0 | -2939.885464 | -2939.855382 | 8.2 | -2939.885060 | -2939.854861 |
| 3.2 | -2939.885771 | -2939.855678 | 8.4 | -2939.885057 | -2939.854851 |
| 3.4 | -2939.885813 | -2939.855717 | 8.6 | -2939.885054 | -2939.854845 |
| 3.6 | -2939.885745 | -2939.855657 | 8.8 | -2939.885052 | -2939.854841 |
| 3.8 | -2939.885643 | -2939.855577 | 9.0 | -2939.885051 | -2939.854839 |
| 4.0 | -2939.885540 | -2939.855516 | 9.2 | -2939.885050 | -2939.854838 |
| 4.2 | -2939.885449 | -2939.855485 | 9.4 | -2939.885048 | -2939.854837 |
| 4.4 | -2939.885373 | -2939.855478 | 9.6 | -2939.885048 | -2939.854837 |
| 4.6 | -2939.885310 | -2939.855478 | 9.8 | -2939.885042 | -2939.854831 |
| 4.8 | -2939.885261 | -2939.855471 | 10.0 | -2939.885046 | -2939.854836 |
| 5.0 | -2939.885223 | -2939.855455 | 12.0 | -2939.885043 | -2939.854817 |
| 5.2 | -2939.885192 | -2939.855431 | 14.0 | -2939.885042 | -2939.854801 |
| 5.4 | -2939.885168 | -2939.855403 | 16.0 | -2939.885042 | -2939.854793 |
| 5.6 | -2939.885149 | -2939.855373 | 18.0 | -2939.885041 | -2939.854789 |
| 5.8 | -2939.885134 | -2939.855342 | 20.0 | -2939.885041 | -2939.854788 |
| 6.0 | -2939.885121 | -2939.855309 | 30.0 | -2939.885041 | -2939.854786 |
| 6.2 | -2939.885111 | -2939.855275 | ⋮ | ⋮ | ⋮ |
| 6.4 | -2939.885103 | -2939.855236 | 200.0 | -2939.885041 | -2939.885041 |
| 6.6 | -2939.885096 | -2939.855190 | | | |
| 6.8 | -2939.885090 | -2939.855137 | | | |

Tabela D14. Wartości energii (Hartree) dla cząsteczki RbH wyznaczone metodą FS-CCSD (2,0) w bazie unANO-RCC+ dla stanów o symetrii $1^3\Sigma^+$ - $4^3\Sigma^+$.

| R (Å) | $1^3\Sigma^+$ | $2^3\Sigma^+$ | $3^3\Sigma^+$ | $4^3\Sigma^+$ |
|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 2.0 | -2939.903544 | -2939.854392 | -2939.826214 | -2939.816088 |
| 2.2 | -2939.916202 | -2939.865163 | -2939.839425 | -2939.828600 |
| 2.4 | -2939.924114 | -2939.870615 | -2939.847025 | -2939.836521 |
| 2.5 | -2939.927220 | -2939.872360 | -2939.849316 | -2939.838501 |
| 2.59 | -2939.929019 | -2939.873458 | -2939.850893 | -2939.839978 |
| 2.7 | -2939.930938 | -2939.874321 | -2939.852197 | -2939.841164 |
| 2.8 | -2939.932255 | -2939.874881 | -2939.852967 | -2939.841783 |
| 3.0 | -2939.934387 | -2939.875495 | -2939.853687 | -2939.842331 |
| 3.2 | -2939.935828 | -2939.875933 | -2939.853781 | -2939.842221 |
| 3.4 | -2939.936897 | -2939.876394 | -2939.853589 | -2939.841845 |
| 3.6 | -2939.937730 | -2939.876965 | -2939.853306 | -2939.841460 |
| 3.8 | -2939.938395 | -2939.877649 | -2939.853032 | -2939.841355 |
| 4.0 | -2939.938929 | -2939.878413 | -2939.852815 | -2939.841902 |
| 4.2 | -2939.939356 | -2939.879210 | -2939.852674 | -2939.843082 |
| 4.4 | -2939.939690 | -2939.879997 | -2939.852607 | -2939.844414 |
| 4.6 | -2939.939930 | -2939.880759 | -2939.852637 | -2939.845730 |
| 4.8 | -2939.940121 | -2939.881439 | -2939.852700 | -2939.846697 |
| 5.0 | -2939.940263 | -2939.882040 | -2939.852813 | -2939.847469 |
| 5.2 | -2939.940367 | -2939.882560 | -2939.852966 | -2939.848078 |
| 5.4 | -2939.940442 | -2939.883001 | -2939.853151 | -2939.848556 |
| 5.6 | -2939.940497 | -2939.883374 | -2939.853359 | -2939.848931 |
| 5.8 | -2939.940537 | -2939.883691 | -2939.853572 | -2939.849226 |
| 6.0 | -2939.940565 | -2939.883965 | -2939.853727 | -2939.849464 |
| 6.2 | -2939.940584 | -2939.884191 | -2939.853906 | -2939.849662 |
| 6.4 | -2939.940595 | -2939.884375 | -2939.854063 | -2939.849828 |
| 6.6 | -2939.940603 | -2939.884522 | -2939.854201 | -2939.849970 |
| 6.8 | -2939.940607 | -2939.884640 | -2939.854323 | -2939.850093 |
| 7.0 | -2939.940609 | -2939.884734 | -2939.854432 | -2939.850200 |
| 7.2 | -2939.940609 | -2939.884809 | -2939.854527 | -2939.850294 |
| 7.4 | -2939.940609 | -2939.884868 | -2939.854611 | -2939.850377 |

Tabela D14. Wartości energii (Hartree) dla cząsteczki RbH wyznaczone metodą FS-CCSD (2,0) w bazie unANO-RCC+ dla stanów o symetrii $1^3\Sigma^+ - 4^3\Sigma^+$ - cd.

| R (Å) | $1^3\Sigma^+$ | $2^3\Sigma^+$ | $3^3\Sigma^+$ | $4^3\Sigma^+$ |
|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 7.6 | -2939.940608 | -2939.884915 | -2939.854682 | -2939.850450 |
| 7.8 | -2939.940608 | -2939.884953 | -2939.854740 | -2939.850515 |
| 8.0 | -2939.940607 | -2939.884984 | -2939.854781 | -2939.850572 |
| 8.2 | -2939.940606 | -2939.885007 | -2939.854804 | -2939.850623 |
| 8.4 | -2939.940593 | -2939.884694 | -2939.854811 | -2939.850690 |
| 8.6 | -2939.940603 | -2939.885034 | -2939.854820 | -2939.850708 |
| 8.8 | -2939.940602 | -2939.885041 | -2939.854827 | -2939.850743 |
| 9.0 | -2939.940601 | -2939.885046 | -2939.854835 | -2939.850773 |
| 9.2 | -2939.940730 | -2939.874580 | -2939.858252 | -2939.842363 |
| 9.4 | -2939.940578 | -2939.885281 | -2939.854855 | -2939.850749 |
| 9.6 | -2939.940599 | -2939.885050 | -2939.854859 | -2939.850844 |
| 9.8 | -2939.940290 | -2939.888611 | -2939.852499 | -2939.845183 |
| 10.0 | -2939.940597 | -2939.885049 | -2939.854875 | -2939.850877 |
| 10.2 | -2939.940597 | -2939.885048 | -2939.854883 | -2939.850890 |
| 10.4 | -2939.940597 | -2939.885047 | -2939.854891 | -2939.850902 |
| 10.6 | -2939.940596 | -2939.885046 | -2939.854898 | -2939.850911 |
| 10.8 | -2939.940596 | -2939.885046 | -2939.854904 | -2939.850920 |
| 12.0 | -2939.940594 | -2939.885044 | -2939.854914 | -2939.850947 |
| 14.0 | -2939.940593 | -2939.885042 | -2939.854880 | -2939.850956 |
| 16.0 | -2939.940593 | -2939.885041 | -2939.854848 | -2939.850956 |
| 18.0 | -2939.940593 | -2939.885041 | -2939.854826 | -2939.850955 |
| 20.0 | -2939.940593 | -2939.885041 | -2939.854808 | -2939.850954 |
| 22.0 | -2939.940593 | -2939.885041 | -2939.854798 | -2939.850954 |
| 24.0 | -2939.940592 | -2939.885053 | -2939.854838 | -2939.850964 |
| 26.0 | -2939.940613 | -2939.884846 | -2939.854795 | -2939.850904 |
| 28.0 | -2939.940597 | -2939.884879 | -2939.854791 | -2939.850925 |
| 30.0 | -2939.940591 | -2939.885038 | -2939.854788 | -2939.850990 |
| ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ |
| 200.0 | -2939.940592 | -2939.885041 | -2939.854785 | -2939.850954 |

Tabela D15. Wartości energii (Hartree) dla cząsteczki RbH wyznaczone metodą FS-CCSD (2,0) w bazie unANO-RCC+ dla stanów o symetrii $1^3\Pi$ i $2^3\Pi$.

| R (Å) | $1^3\Pi$ | $2^3\Pi$ | R (Å) | $1^3\Pi$ | $2^3\Pi$ |
|-------|--------------|--------------|-------|--------------|--------------|
| 2.0 | -2939.861813 | -2939.836740 | 7.0 | -2939.885096 | -2939.855167 |
| 2.2 | -2939.874459 | -2939.848594 | 7.2 | -2939.885088 | -2939.855092 |
| 2.4 | -2939.881648 | -2939.855423 | 7.4 | -2939.885082 | -2939.855026 |
| 2.5 | -2939.883871 | -2939.857433 | 7.6 | -2939.885075 | -2939.854974 |
| 2.59 | -2939.885277 | -2939.858688 | 7.8 | -2939.885070 | -2939.854934 |
| 2.8 | -2939.886967 | -2939.860113 | 8.0 | -2939.885065 | -2939.854905 |
| 3.0 | -2939.887492 | -2939.860335 | 8.2 | -2939.885061 | -2939.854884 |
| 3.2 | -2939.887460 | -2939.860001 | 8.4 | -2939.885058 | -2939.854869 |
| 3.4 | -2939.887193 | -2939.859435 | 8.6 | -2939.885055 | -2939.854859 |
| 3.6 | -2939.886855 | -2939.858816 | 8.8 | -2939.885053 | -2939.854853 |
| 3.8 | -2939.886525 | -2939.858234 | 9.0 | -2939.885051 | -2939.854848 |
| 4.0 | -2939.886234 | -2939.857730 | 9.2 | -2939.885050 | -2939.854845 |
| 4.2 | -2939.885991 | -2939.857317 | 9.4 | -2939.885048 | -2939.854842 |
| 4.4 | -2939.885793 | -2939.856983 | 9.6 | -2939.885048 | -2939.854841 |
| 4.6 | -2939.885634 | -2939.856707 | 9.8 | -2939.885043 | -2939.854834 |
| 4.8 | -2939.885510 | -2939.856471 | 10.0 | -2939.885046 | -2939.854838 |
| 5.0 | -2939.885413 | -2939.856266 | 12.0 | -2939.885043 | -2939.854817 |
| 5.2 | -2939.885337 | -2939.856086 | 14.0 | -2939.885042 | -2939.854801 |
| 5.4 | -2939.885279 | -2939.855931 | 16.0 | -2939.885042 | -2939.854793 |
| 5.6 | -2939.885233 | -2939.855798 | 18.0 | -2939.885041 | -2939.854789 |
| 5.8 | -2939.885197 | -2939.855683 | 20.0 | -2939.885041 | -2939.854788 |
| 6.0 | -2939.885168 | -2939.855583 | 22.0 | -2939.884877 | -2939.854699 |
| 6.2 | -2939.885146 | -2939.855494 | 24.0 | -2939.885041 | -2939.854786 |
| 6.4 | -2939.885129 | -2939.855411 | 26.0 | -2939.885041 | -2939.854786 |
| 6.6 | -2939.885116 | -2939.855330 | 28.0 | -2939.885041 | -2939.854786 |
| 6.8 | -2939.885105 | -2939.855248 | 30.0 | -2939.885041 | -2939.854786 |
| | | | ⋮ | ⋮ | ⋮ |
| | | | 200.0 | -2939.885041 | -2939.854785 |

Tabela D16. Wartości energii (Hartree) dla cząsteczki RbH wyznaczone metodą FS-CCSD (2,0) w bazie unANO-RCC+ dla stanów o symetrii $1^1\Delta$ i $1^3\Delta$.

| R (Å) | $1^1\Delta$ | $1^3\Delta$ | R (Å) | $1^1\Delta$ | $1^3\Delta$ |
|-------|--------------|--------------|-------|--------------|--------------|
| 2.0 | -2939.829116 | -2939.829281 | 7.0 | -2939.854809 | -2939.854809 |
| 2.2 | -2939.841493 | -2939.841605 | 7.2 | -2939.854805 | -2939.854805 |
| 2.4 | -2939.848636 | -2939.848726 | 7.4 | -2939.854803 | -2939.854803 |
| 2.5 | -2939.850962 | -2939.851056 | 7.6 | -2939.854801 | -2939.854801 |
| 2.59 | -2939.852440 | -2939.852528 | 7.8 | -2939.854800 | -2939.854800 |
| 2.8 | -2939.854525 | -2939.854593 | 8.0 | -2939.854799 | -2939.854799 |
| 3.0 | -2939.855386 | -2939.855445 | 8.2 | -2939.854799 | -2939.854799 |
| 3.2 | -2939.855679 | -2939.855726 | 8.4 | -2939.854798 | -2939.854798 |
| 3.4 | -2939.855700 | -2939.855736 | 8.6 | -2939.854798 | -2939.854798 |
| 3.6 | -2939.855607 | -2939.855636 | 8.8 | -2939.854797 | -2939.854797 |
| 3.8 | -2939.855482 | -2939.855503 | 9.0 | -2939.854797 | -2939.854796 |
| 4.0 | -2939.855358 | -2939.855374 | 9.2 | -2939.854798 | -2939.854796 |
| 4.2 | -2939.855249 | -2939.855261 | 9.4 | -2939.854795 | -2939.854796 |
| 4.4 | -2939.855159 | -2939.855168 | 9.6 | -2939.854795 | -2939.854795 |
| 4.6 | -2939.855085 | -2939.855092 | 9.8 | -2939.854792 | -2939.854792 |
| 4.8 | -2939.855027 | -2939.855032 | 10.0 | -2939.854794 | -2939.854794 |
| 5.0 | -2939.855166 | -2939.855169 | 12.0 | -2939.854790 | -2939.854790 |
| 5.2 | -2939.854945 | -2939.854948 | 14.0 | -2939.854788 | -2939.854788 |
| 5.4 | -2939.854918 | -2939.854920 | 16.0 | -2939.854787 | -2939.854787 |
| 5.6 | -2939.854954 | -2939.854955 | 18.0 | -2939.854787 | -2939.854787 |
| 5.8 | -2939.854909 | -2939.854910 | 20.0 | -2939.854786 | -2939.854786 |
| 6.0 | -2939.854876 | -2939.854877 | 22.0 | -2939.854786 | -2939.854786 |
| 6.2 | -2939.854852 | -2939.854852 | 24.0 | -2939.854786 | -2939.854786 |
| 6.4 | -2939.854834 | -2939.854835 | 26.0 | -2939.854786 | -2939.854786 |
| 6.6 | -2939.854822 | -2939.854823 | 28.0 | -2939.854786 | -2939.854786 |
| 6.8 | -2939.854814 | -2939.854815 | 30.0 | -2939.854786 | -2939.854786 |
| | | | ⋮ | ⋮ | ⋮ |
| | | | 200.0 | -2939.854785 | -2939.854785 |

Tabela D17. Wartości energii (Hartree) dla jonu RbH^+ wyznaczone metodą FS-CCSD (1,0) w bazie unANO-RCC+ dla stanów o symetrii $X^2\Sigma^+-5^2\Sigma^+$.

| R (Å) | $X^2\Sigma^+$ | $2^2\Sigma^+$ | $3^2\Sigma^+$ | $4^2\Sigma^+$ | $5^2\Sigma^+$ |
|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 2.0 | -2939.763686 | -2939.399612 | -2939.342303 | -2939.287507 | -2939.287507 |
| 2.2 | -2939.776778 | -2939.396494 | -2939.342273 | -2939.293064 | -2939.293064 |
| 2.4 | -2939.784271 | -2939.398814 | -2939.346496 | -2939.300643 | -2939.300643 |
| 2.6 | -2939.788302 | -2939.405669 | -2939.352858 | -2939.312036 | -2939.294167 |
| 2.8 | -2939.790281 | -2939.415404 | -2939.359435 | -2939.325547 | -2939.302698 |
| 3.0 | -2939.791112 | -2939.426091 | -2939.365345 | -2939.337984 | -2939.309446 |
| 3.2 | -2939.791350 | -2939.436204 | -2939.370452 | -2939.348554 | -2939.315303 |
| 3.4 | -2939.791308 | -2939.444909 | -2939.374883 | -2939.357412 | -2939.320478 |
| 3.6 | -2939.791152 | -2939.451929 | -2939.378814 | -2939.364835 | -2939.325045 |
| 3.8 | -2939.790965 | -2939.457303 | -2939.382419 | -2939.371042 | -2939.329060 |
| 4.0 | -2939.790786 | -2939.461216 | -2939.385866 | -2939.376171 | -2939.332574 |
| 4.2 | -2939.790629 | -2939.463893 | -2939.389287 | -2939.380322 | -2939.335637 |
| 4.4 | -2939.790496 | | -2939.392726 | -2939.383631 | -2939.338293 |
| 4.6 | -2939.790387 | -2939.466411 | -2939.396134 | -2939.386283 | -2939.340587 |
| 4.8 | -2939.790297 | -2939.466621 | -2939.399431 | -2939.388462 | -2939.342569 |
| 5.0 | -2939.790225 | -2939.466331 | -2939.402561 | -2939.390305 | -2939.344310 |
| 5.2 | -2939.790166 | -2939.465658 | -2939.405497 | -2939.391902 | -2939.345958 |
| 5.4 | -2939.790119 | -2939.464699 | -2939.408228 | -2939.393314 | -2939.347955 |
| 5.6 | -2939.790081 | -2939.463535 | -2939.410751 | -2939.394584 | -2939.351048 |
| 5.8 | -2939.790049 | -2939.462235 | -2939.413068 | -2939.395739 | -2939.354822 |
| 6.0 | -2939.790024 | -2939.460849 | -2939.415182 | -2939.396799 | -2939.358591 |

Tabela D17. Wartości energii (Hartree) dla jonu RbH^+ wyznaczone metodą FS-CCSD (1,0) w bazie unANO-RCC+ dla stanów o symetrii $X^2\Sigma^+-5^2\Sigma^+$ - cd.

| R (Å) | $X^2\Sigma^+$ | $2^2\Sigma^+$ | $3^2\Sigma^+$ | $4^2\Sigma^+$ | $5^2\Sigma^+$ |
|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 6.2 | -2939.790003 | -2939.459418 | -2939.417094 | -2939.397777 | -2939.362142 |
| 6.4 | -2939.789985 | -2939.457969 | -2939.418808 | -2939.398681 | -2939.365417 |
| 6.6 | -2939.789970 | -2939.456524 | -2939.420328 | -2939.399517 | -2939.368404 |
| 6.8 | -2939.789957 | -2939.455101 | -2939.421659 | -2939.400290 | -2939.371110 |
| 7.0 | -2939.789946 | -2939.453716 | -2939.422808 | -2939.401007 | -2939.373550 |
| 7.2 | -2939.789936 | -2939.452383 | -2939.423781 | -2939.401671 | -2939.375741 |
| 7.4 | -2939.789928 | -2939.451114 | -2939.424585 | -2939.402289 | -2939.377703 |
| 7.6 | -2939.789921 | -2939.449923 | -2939.425229 | -2939.402864 | -2939.379454 |
| 7.8 | -2939.789915 | -2939.448818 | -2939.425723 | -2939.403400 | -2939.381012 |
| 8.0 | -2939.789909 | -2939.447806 | -2939.426076 | -2939.403902 | -2939.382392 |
| 8.2 | -2939.789905 | -2939.446894 | -2939.426300 | -2939.404372 | -2939.383612 |
| 8.4 | -2939.789900 | -2939.446082 | -2939.426406 | -2939.404813 | -2939.384683 |
| 8.6 | -2939.789897 | -2939.445368 | -2939.426410 | -2939.405228 | -2939.385620 |
| 8.8 | -2939.789893 | -2939.444748 | -2939.426326 | -2939.405618 | -2939.386434 |
| 9.0 | -2939.789891 | -2939.444215 | -2939.426167 | -2939.405985 | -2939.387134 |

Tabela D17. Wartości energii (Hartree) dla jonu RbH^+ wyznaczone metodą FS-CCSD (1,0) w bazie unANO-RCC+ dla stanów o symetrii $X^2\Sigma^+-5^2\Sigma^+$ - cd.

| R (Å) | $X^2\Sigma^+$ | $2^2\Sigma^+$ | $3^2\Sigma^+$ | $4^2\Sigma^+$ | $5^2\Sigma^+$ |
|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 9.2 | -2939.789888 | -2939.443759 | -2939.425950 | -2939.406332 | -2939.387732 |
| 9.4 | -2939.789886 | -2939.443371 | -2939.425687 | -2939.406659 | -2939.388235 |
| 9.6 | -2939.789884 | -2939.443042 | -2939.425390 | -2939.406967 | -2939.388652 |
| 9.8 | -2939.789882 | -2939.442763 | -2939.425070 | -2939.407259 | -2939.388991 |
| 10.0 | -2939.789880 | -2939.442525 | -2939.424736 | -2939.407535 | -2939.389258 |
| 10.2 | -2939.789879 | -2939.442323 | -2939.424395 | -2939.407797 | -2939.389459 |
| 10.4 | -2939.789877 | -2939.442150 | -2939.424051 | -2939.408044 | -2939.389602 |
| 10.6 | -2939.789876 | -2939.442000 | -2939.423711 | -2939.408279 | -2939.389693 |
| 10.8 | -2939.789875 | -2939.441871 | -2939.423377 | -2939.408502 | -2939.389736 |
| 11.0 | | -2939.441758 | -2939.423053 | -2939.408714 | -2939.389739 |
| 12.0 | -2939.789870 | -2939.441366 | -2939.421610 | -2939.409631 | -2939.389323 |
| 14.0 | -2939.789865 | -2939.440993 | -2939.419632 | -2939.410946 | -2939.387820 |
| 16.0 | -2939.789863 | -2939.440828 | -2939.418439 | -2939.411824 | -2939.386750 |
| 18.0 | -2939.789862 | -2939.440743 | -2939.417652 | -2939.412437 | -2939.386152 |
| 20.0 | -2939.789861 | -2939.440696 | -2939.417100 | -2939.412882 | -2939.385807 |
| 30.0 | -2939.789860 | -2939.440626 | -2939.415831 | -2939.413961 | -2939.385244 |
| ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ |
| 200.0 | -2939.789860 | -2939.440608 | -2939.414859 | -2939.414859 | -599.385057 |

Tabela D18. Wartości energii (Hartree) dla jonu RbH^+ wyznaczone metodą FS-CCSD (1,0) w bazie unANO-RCC+ dla stanów o symetrii $1^2\Pi$ - $2^2\Pi$.

| R (Å) | $1^2\Pi$ | $2^2\Pi$ | R (Å) | $1^2\Pi$ | $2^2\Pi$ |
|-------|--------------|--------------|-------|--------------|--------------|
| 2.0 | -2939.395504 | -2939.316696 | 7.2 | -2939.413847 | -2939.384091 |
| 2.2 | -2939.395018 | -2939.312105 | 7.4 | -2939.413820 | -2939.384460 |
| 2.4 | -2939.397019 | -2939.310928 | 7.6 | -2939.413809 | -2939.384750 |
| 2.6 | -2939.400256 | -2939.312495 | 7.8 | -2939.413812 | -2939.384974 |
| 2.8 | -2939.403723 | -2939.315857 | 8.0 | -2939.413824 | -2939.385143 |
| 3.0 | -2939.406875 | -2939.320287 | 8.2 | -2939.413844 | -2939.385268 |
| 3.2 | -2939.409504 | -2939.325389 | 8.4 | -2939.413869 | -2939.385357 |
| 3.4 | -2939.411575 | -2939.330961 | 8.6 | -2939.413899 | -2939.385417 |
| 3.6 | -2939.413129 | -2939.336797 | 8.8 | -2939.413931 | -2939.385453 |
| 3.8 | -2939.414238 | -2939.342617 | 9.0 | -2939.413964 | -2939.385471 |
| 4.0 | -2939.414977 | -2939.348166 | 9.2 | -2939.413998 | -2939.385475 |
| 4.2 | -2939.415422 | -2939.353284 | 9.4 | -2939.414033 | -2939.385469 |
| 4.4 | -2939.415638 | -2939.357902 | 9.6 | -2939.414067 | -2939.385454 |
| 4.6 | -2939.415687 | -2939.362010 | 9.8 | -2939.414101 | -2939.385434 |
| 4.8 | -2939.415618 | -2939.365630 | 10.0 | -2939.414133 | -2939.385411 |
| 5.0 | -2939.415474 | -2939.368797 | 10.2 | -2939.414165 | -2939.385385 |
| 5.2 | -2939.415287 | -2939.371550 | 10.4 | -2939.414196 | -2939.385358 |
| 5.4 | -2939.415079 | -2939.373928 | 10.6 | -2939.414225 | -2939.385331 |
| 5.6 | -2939.414867 | -2939.375972 | 10.8 | -2939.414254 | -2939.385304 |
| 5.8 | -2939.414664 | -2939.377717 | 11.0 | -2939.414281 | -2939.385278 |
| 6.0 | -2939.414476 | -2939.379196 | 12.0 | -2939.414399 | -2939.385168 |
| 7.0 | -2939.413892 | -2939.383627 | 14.0 | -2939.414561 | -2939.385049 |
| | | | 16.0 | -2939.414657 | -2939.385006 |
| | | | 18.0 | -2939.414716 | -2939.384995 |
| | | | 20.0 | -2939.414754 | -2939.384996 |
| | | | 30.0 | -2939.414827 | -2939.385024 |
| | | | ⋮ | ⋮ | ⋮ |
| | | | 200.0 | -2939.414859 | -2939.385057 |

Tabela D19. Wartości energii (Hartree) dla jonu RbH^+ wyznaczone metodą FS-CCSDT' (1,0) w bazie unPBS+ dla stanów o symetrii $X^2\Sigma^+-5^2\Sigma^+$.

| R (Å) | $X^2\Sigma^+$ | $2^2\Sigma^+$ | $3^2\Sigma^+$ | $4^2\Sigma^+$ | $5^2\Sigma^+$ |
|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 2.4 | -2939.476623 | -2939.086075 | -2939.034943 | | |
| 2.6 | -2939.480856 | -2939.093381 | -2939.041746 | | |
| 2.8 | -2939.482859 | -2939.103264 | -2939.048471 | | |
| 3.0 | -2939.483628 | -2939.113932 | -2939.054364 | | |
| 3.2 | -2939.483815 | -2939.124007 | -2939.059401 | | |
| 3.4 | -2939.483770 | -2939.132710 | -2939.063733 | | |
| 3.6 | -2939.483639 | -2939.139751 | -2939.067500 | | |
| 3.8 | -2939.483480 | -2939.145149 | -2939.070829 | | |
| 4.0 | -2939.483318 | -2939.149084 | -2939.073884 | | |
| 4.2 | -2939.483162 | -2939.151792 | -2939.076911 | | |
| 4.4 | -2939.483011 | -2939.153512 | -2939.075428 | | |
| 4.6 | -2939.482864 | -2939.154460 | -2939.083816 | | |
| 4.8 | -2939.482723 | -2939.154815 | -2939.080253 | | |
| 5.0 | -2939.482592 | -2939.154722 | -2939.090866 | -2939.029622 | -2939.029622 |
| 5.2 | -2939.482477 | -2939.154292 | -2939.094080 | -2939.033568 | -2939.033568 |
| 5.4 | -2939.482382 | -2939.153604 | -2939.097055 | -2939.037688 | -2939.037688 |
| 5.6 | -2939.482306 | -2939.152716 | -2939.099791 | -2939.041805 | -2939.041805 |
| 5.8 | -2939.482245 | -2939.151670 | -2939.102293 | -2939.045786 | -2939.045786 |
| 6.0 | -2939.482195 | -2939.150501 | -2939.104564 | -2939.049548 | -2939.049548 |
| 7.0 | -2939.481999 | -2939.143778 | -2939.112757 | -2939.064281 | -2939.064281 |
| 7.4 | -2939.481945 | -2939.141119 | -2939.114759 | -2939.068410 | -2939.06841 |
| 7.6 | -2939.481924 | -2939.139870 | -2939.115529 | -2939.070162 | -2939.070162 |
| 7.8 | -2939.481907 | -2939.138692 | -2939.116157 | -2939.071726 | -2939.071726 |

Tabela D19. Wartości energii (Hartree) dla jonu RbH^+ wyznaczone metodą FS-CCSDT' (1,0) w bazie unPBS+ dla stanów o symetrii $X^2\Sigma^+-5^2\Sigma^+$ - cd.

| R (Å) | $X^2\Sigma^+$ | $2^2\Sigma^+$ | $3^2\Sigma^+$ | $4^2\Sigma^+$ | $5^2\Sigma^+$ |
|-------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 8.0 | -2939.481894 | -2939.137596 | -2939.116650 | -2939.073118 | -2939.073118 |
| 8.2 | -2939.481882 | -2939.136587 | -2939.117018 | -2939.074349 | -2939.074349 |
| 8.4 | -2939.481873 | -2939.135673 | -2939.117270 | -2939.075434 | -2939.075434 |
| 8.6 | -2939.481866 | -2939.134854 | -2939.117416 | -2939.076385 | -2939.076385 |
| 8.8 | -2939.481859 | -2939.134131 | -2939.117466 | -2939.077212 | -2939.077212 |
| 9.0 | -2939.481851 | -2939.133497 | -2939.117430 | -2939.077924 | -2939.077924 |
| 9.2 | -2939.481846 | -2939.132951 | -2939.117325 | -2939.078536 | -2939.078536 |
| 9.4 | -2939.481842 | -2939.132483 | -2939.117162 | -2939.079054 | -2939.079054 |
| 9.6 | -2939.481838 | -2939.132084 | -2939.116952 | -2939.079487 | -2939.079487 |
| 9.8 | -2939.481834 | -2939.131745 | -2939.116706 | -2939.079841 | -2939.079841 |
| 10.0 | -2939.481830 | -2939.131457 | -2939.116434 | -2939.080125 | -2939.080125 |
| 10.4 | -2939.481821 | -2939.131002 | -2939.115845 | -2939.080505 | -2939.080505 |
| 10.6 | -2939.481817 | -2939.130822 | -2939.115541 | -2939.080614 | -2939.080614 |
| 10.8 | -2939.481812 | -2939.130668 | -2939.115238 | -2939.080678 | -2939.080678 |
| 11.0 | -2939.481808 | -2939.130534 | -2939.114938 | -2939.080701 | -2939.080701 |
| 12.0 | -2939.481794 | -2939.130076 | -2939.113576 | -2939.080381 | -2939.080381 |
| 14.0 | -2939.481776 | -2939.129650 | -2939.111640 | -2939.078973 | -2939.078973 |
| 16.0 | -2939.481749 | -2939.129444 | -2939.110428 | -2939.077881 | -2939.077881 |
| 18.0 | -2939.481717 | -2939.129320 | -2939.109610 | -2939.077247 | -2939.077247 |
| 20.0 | -2939.481686 | -2939.129237 | -2939.109028 | -2939.076868 | -2939.076868 |
| 30.0 | -2939.481589 | -2939.129062 | -2939.107663 | -2939.076207 | -2939.076207 |

Tabela D20. Wartości energii (Hartree) dla jonu RbH^+ wyznaczone metodą FS-CCSDT' (1,0) w bazie unPBS+ dla stanów o symetrii $1^2\Pi$ - $2^2\Pi$.

| R (Å) | $1^2\Pi$ | $2^2\Pi$ |
|-------|--------------|--------------|
| 3.0 | -2939.090803 | -2939.008484 |
| 3.2 | -2939.093878 | -2939.014980 |
| 3.4 | -2939.096505 | -2939.021503 |
| 3.6 | -2939.098711 | -2939.027799 |
| 3.8 | -2939.100525 | -2939.033714 |
| 4.0 | -2939.101992 | -2939.039169 |
| 4.2 | -2939.103153 | -2939.044132 |
| 4.4 | -2939.104044 | -2939.048598 |
| 4.6 | -2939.104703 | -2939.052581 |
| 4.8 | -2939.105166 | -2939.056105 |
| 5.0 | -2939.105473 | -2939.059208 |
| 5.2 | -2939.105662 | -2939.061928 |
| 5.4 | -2939.105765 | -2939.064303 |
| 5.6 | -2939.105809 | -2939.066367 |
| 5.8 | -2939.105813 | -2939.068147 |
| 6.0 | -2939.105790 | -2939.069669 |
| 6.2 | -2939.105752 | -2939.070959 |
| 6.4 | -2939.105708 | -2939.072040 |
| 6.8 | -2939.105633 | -2939.073683 |
| 7.0 | -2939.105609 | -2939.074289 |

Tabela D20. Wartości energii (Hartree) dla jonu RbH^+ wyznaczone metodą FS-CCSDT' (1,0) w bazie unPBS+ dla stanów o symetrii $1^2\Pi$ - $2^2\Pi$ - cd.

| R (Å) | $1^2\Pi$ | $2^2\Pi$ |
|-------|--------------|--------------|
| 7.4 | -2939.105600 | -2939.075175 |
| 7.6 | -2939.105615 | -2939.075490 |
| 7.8 | -2939.105640 | -2939.075739 |
| 8.0 | -2939.105673 | -2939.075934 |
| 8.2 | -2939.105713 | -2939.076083 |
| 8.4 | -2939.105756 | -2939.076196 |
| 8.6 | -2939.105802 | -2939.076278 |
| 8.8 | -2939.105849 | -2939.076338 |
| 9.0 | -2939.105894 | -2939.076375 |
| 9.2 | -2939.105941 | -2939.076400 |
| 9.4 | -2939.105986 | -2939.076413 |
| 9.6 | -2939.106030 | -2939.076417 |
| 9.8 | -2939.106072 | -2939.076414 |
| 10.0 | -2939.106112 | -2939.076405 |
| 10.2 | -2939.106149 | -2939.076392 |
| 10.4 | -2939.106183 | -2939.076376 |
| 10.6 | -2939.106216 | -2939.076358 |
| 10.8 | -2939.106247 | -2939.076340 |
| 11.0 | -2939.106276 | -2939.076321 |
| 12.0 | -2939.106402 | -2939.076240 |
| 14.0 | -2939.106569 | -2939.076146 |
| 16.0 | -2939.106648 | -2939.076097 |
| 18.0 | -2939.106681 | -2939.076065 |
| 20.0 | -2939.106692 | -2939.076042 |
| 30.0 | -2939.106674 | -2939.075982 |

Tabela D21. Wartości energii (Hartree) dla jonu RbH^- wyznaczone metodą FS-CCSD (0,1) w bazie Sadleja pVTZ dla stanu o symetrii $X^2\Sigma^+$.

| R (Å) | $X^2\Sigma^+$ | R (Å) | $X^2\Sigma^+$ | R | $X^2\Sigma^+$ |
|-------|---------------|-------|---------------|-------|---------------|
| 1.4 | -2939.056410 | 6.2 | -2939.192504 | 11.0 | -2939.184730 |
| 1.6 | -2939.138815 | 6.4 | -2939.191665 | 12.0 | -2939.184380 |
| 1.8 | -2939.187514 | 6.6 | -2939.190911 | 13.0 | -2939.184139 |
| 2.0 | -2939.214481 | 6.8 | -2939.190233 | 14.0 | -2939.183969 |
| 2.2 | -2939.227932 | 7.0 | -2939.189624 | 15.0 | -2939.183842 |
| 2.4 | -2939.233272 | 7.2 | -2939.189077 | 16.0 | -2939.183746 |
| 2.6 | -2939.233958 | 7.4 | -2939.188586 | 18.0 | -2939.183617 |
| 2.8 | -2939.232128 | 7.6 | -2939.188146 | 20.0 | -2939.183545 |
| 3.0 | -2939.229052 | 7.8 | -2939.187750 | 30.0 | -2939.183461 |
| 3.2 | -2939.225446 | 8.0 | -2939.187394 | ⋮ | ⋮ |
| 3.4 | -2939.221706 | 8.2 | -2939.187074 | 200.0 | -2939.183443 |
| 3.6 | -2939.218059 | 8.4 | -2939.186785 | | |
| 3.8 | -2939.214628 | 8.6 | -2939.186523 | | |
| 4.0 | -2939.211475 | 8.8 | -2939.186287 | | |
| 4.2 | -2939.208621 | 9.0 | -2939.186073 | | |
| 4.4 | -2939.206061 | 9.2 | -2939.185878 | | |
| 4.6 | -2939.203777 | 9.4 | -2939.185701 | | |
| 4.8 | -2939.201746 | 9.6 | -2939.185539 | | |
| 5.0 | -2939.199942 | 9.8 | -2939.185391 | | |
| 5.2 | -2939.198336 | 10.0 | -2939.185256 | | |
| 5.4 | -2939.196904 | 10.2 | -2939.185132 | | |
| 5.6 | -2939.195622 | 10.4 | -2939.185019 | | |
| 5.8 | -2939.194471 | 10.6 | -2939.184914 | | |
| 6.0 | -2939.193436 | 10.8 | -2939.184818 | | |

Tabela D22. Wartości energii (Hartree) dla jonu RbH^- wyznaczone metodą FS-CCSDT' (0,1) w bazie Sadleja pVTZ dla stanu o symetrii $X^2\Sigma^+$.

| R (Å) | $X^2\Sigma^+$ | R (Å) | $X^2\Sigma^+$ |
|-------|---------------|-------|---------------|
| 1.4 | -2939.064275 | 6.4 | -2939.200152 |
| 1.6 | -2939.146289 | 6.8 | -2939.198734 |
| 1.8 | -2939.194796 | 7.0 | -2939.198129 |
| 2.0 | -2939.221704 | 7.4 | -2939.197098 |
| 2.2 | -2939.235190 | 8.0 | -2939.195907 |
| 2.4 | -2939.240456 | 10.0 | -2939.193753 |
| 2.6 | -2939.241475 | 14.0 | -2939.192451 |
| 2.8 | -2939.239536 | 18.0 | -2939.192092 |
| 3.0 | -2939.236599 | 20.0 | -2939.192018 |
| 3.2 | -2939.233136 | 30.0 | -2939.191933 |
| | | ⋮ | ⋮ |
| 3.4 | -2939.230111 | 200.0 | -2939.191917 |
| 3.6 | -2939.226699 | | |
| 3.8 | -2939.223495 | | |
| 4.0 | -2939.220555 | | |
| 4.2 | -2939.217897 | | |
| 4.4 | -2939.214456 | | |
| 4.6 | -2939.213396 | | |
| 4.8 | -2939.211518 | | |
| 5.0 | -2939.208384 | | |
| 5.2 | -2939.206787 | | |
| 5.4 | -2939.205359 | | |
| 5.6 | -2939.204081 | | |
| 5.8 | -2939.202935 | | |
| 6.0 | -2939.201907 | | |
| 6.2 | -2939.200983 | | |