

UNIwersytet Śląski w Katowicach

Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Chemii

ROZPRAWA DOKTORSKA

Grzegorz Skrzyński

**Wieloreferencyjna metoda sprzężonych
klasterów w zastosowaniu do opisu
procesów dysocjacji wybranych
dwuatomowych połączeń metali
alkalicznych oraz ziem alkalicznych**

Promotor: prof. dr hab. Monika Musiał

Katowice, 2025

Z głębi serca dziękuję:

Prof. dr hab. Monice Musiał
za cierpliwość, pomoc i opiekę merytoryczną w trakcie kształcenia.

Żonie Katarzynie
za to, że nieustannie pokazuje mi, co w życiu jest ważne.

Rodzinie i przyjaciołom
za nieskończone wsparcie przez całe 21 lat edukacji.

A także bratankowi Miłoszowi
*za przypomnienie, jak ważna jest dziecięca
fascynacja otaczającym światem.*

Streszczenie

Niniejsza praca doktorska przedstawia kompleksowe, teoretyczne badania krzywych energii potencjalnej oraz stałych spektroskopowych dla czterech układów dwuatomowych złożonych z metali alkalicznych i/lub metali ziem alkalicznych, tj.: molekuly $LiRb$ oraz kationów molekularnych $LiRb^+$, $LiMg^+$ i $NaMg^+$. Opis procesu dysocjacji takich układów sprawia trudności obliczeniowe ze względu na otwartopowłokowy charakter dysocjujących fragmentów. Zwykle niemożliwe jest skorzystanie z metody obliczeniowej opartej na funkcji Hartree-Focka z restrykcjami spinowymi (RHF), a alternatywne podejście z użyciem metod opartych na funkcji Hartree-Focka bez restrykcji spinowych (UHF) lub otwartopowłokowej funkcji Hartree-Focka z restrykcjami spinowymi (ROHF) może powodować problemy ze zbieżnością równań.

W głównej części badań zastosowano zaawansowaną strategię obliczeniową opartą na wieloreferencyjnej metodzie sprzężonych klasterów w ujęciu przestrzeni Focka z użyciem hamiltonianu pośredniego IH-FS-CC w sektorach (1,0) i (2,0). Dzięki przyjęciu jako układ referencyjny cząsteczki w stanie wielokrotnie zjonizowanym dodatnio, a następnie użyciu formalizmu stosowanego przy wyznaczaniu powinowactwa elektronowego, możliwe staje się uzyskanie zamkniętopowłokowych fragmentów po dysocjacji oraz skorzystanie z funkcji referencyjnej RHF w całym zakresie odległości międzyatomowych. Podejście to zapewnia wysoką dokładność, między innymi dzięki wymiarowej ekstensywności metody IH-FS-CC, a także eliminuje problem występowania stanów intruderowych oraz pozwala na opis dużej liczby stanów elektronowych, z uwzględnieniem pełnej korelacji elektronowej. W badaniach uwzględniono wpływ efektów relatywistycznych na wartości obliczonych stałych spektroskopowych dzięki użyciu skalarnej poprawki relatywistycznej trzeciego rzędu Douglasa-Krolla (DK3).

W przypadku kationu molekularnego $LiRb^+$ przeanalizowano stan podstawowy oraz 10 najniżej leżących stanów wzbudzonych. Dla neutralnej cząsteczki $LiRb$ przebadano 22 stany elektronowe o najniższej energii. Dla kationów molekularnych $LiMg^+$ oraz $NaMg^+$ wyznaczono odpowiednio 15 i 20 najniżej leżących stanów elektronowych. Krzywe energii potencjalnej dla każdego z wyznaczonych stanów są gładkie i ciągłe w całym zakresie odległości międzyatomowych – od okolic równowagowych długości wiązania aż po granice dysocjacji.

Dla wszystkich czterech układów po raz pierwszy wyznaczono dokładne krzywe energii potencjalnej i stałe spektroskopowe dla tak dużej liczby stanów elektronowych z uwzględnieniem korelacji wszystkich elektronów i bez użycia pseudopotencjałów. Badania przeprowadzone dla układów $LiMg^+$ oraz $NaMg^+$ stanowią pierwsze obliczenia metodą IH-FS-CC dla kationów molekularnych złożonych z metali 1. i 2. grupy układu okresowego.

Uzyskane rezultaty potwierdzają skuteczność i uniwersalność metody IH-FS-CC w badaniu układów dwuatomowych zawierających pierwiastki z grup metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych – zarówno cząsteczek neutralnych, jak i kationów molekularnych.

Abstract

This doctoral dissertation presents comprehensive theoretical studies of potential energy curves and spectroscopic constants for four diatomic systems composed of alkali metals and/or alkaline earth metals, namely: the *LiRb* molecule and the molecular cations *LiRb*⁺, *LiMg*⁺, and *NaMg*⁺. Describing the dissociation processes of such systems poses computational challenges due to the open-shell nature of the dissociating fragments. Typically, it is not possible to use computational methods based on the spin-restricted Hartree-Fock (RHF) function, while alternative approaches employing the unrestricted Hartree-Fock (UHF) function or the spin-restricted open-shell Hartree-Fock (ROHF) function may lead to problems with convergence.

The main part of the study employs an advanced computational strategy based on the multireference intermediate hamiltonian Fock-space coupled cluster method (IH-FS-CC) formalism in the (1,0) and (2,0) sectors. By adopting as the reference system a multiply positively ionized molecule and then applying the formalism used in the calculations of electron affinity, it becomes possible to obtain closed-shell fragments upon dissociation and to use the RHF reference function across the entire range of internuclear distances. This approach ensures high accuracy due to the size-extensive nature of the IH-FS-CC method, eliminates the problem of intruder states, and allows to describe a large number of electronic states with correlating all electrons. The study includes relativistic effects for the calculated spectroscopic constants by employing Douglas-Kroll third-order (DK3) scalar relativistic corrections.

For the *LiRb*⁺ molecular cation, the ground state and the 10 lowest-lying excited states were analyzed. For the neutral *LiRb* molecule, 22 lowest-energy electronic states were investigated. For the molecular cations *LiMg*⁺ and *NaMg*⁺, 15 and 20 lowest-lying electronic states were determined, respectively. The potential energy curves for each of the computed states are smooth and continuous throughout the entire range of internuclear distances – from equilibrium distances up to dissociation limits.

For all four studied systems for the first time the accurate potential energy curves and spectroscopic constants have been determined for such a large number of electronic states including full electron correlation and without the use of pseudopotentials. The studies on *LiMg*⁺ and *NaMg*⁺ represent the first IH-FS-CC calculations for molecular cations composed of elements of the groups 1 and 2.

The obtained results confirm the effectiveness and adaptability of the IH-FS-CC method in studying diatomic systems composed of alkali and alkaline earth metals – both neutral molecules and molecular cations.

Spis treści

1	Wprowadzenie	6
2	Wstęp teoretyczny	8
2.1	Metoda Hartree-Focka (HF)	9
2.1.1	Metoda HF z ograniczeniami spinowymi (RHF)	11
2.1.2	Metoda HF bez ograniczeń spinowych (UHF)	12
2.1.3	Otwartopowłokowa metoda HF z ograniczeniami spinowymi (ROHF)	13
2.1.4	Równania Roothaana-Halla	14
2.2	Bazy funkcyjne	16
2.3	Korelacja elektronowa	17
2.4	Metoda sprzężonych klasterów (CC) w ujęciu jednoreferencyjnym	18
2.4.1	Warianty przybliżone w metodzie CC	21
2.4.1.1	Wariant CCSD	22
2.4.1.2	Wariant CCSDT	22
2.4.1.3	Wariant CCSDT-1	23
2.4.1.4	Wariant CCSDT-3	24
2.4.1.5	Wariant CCSD(T)	24
2.5	Wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów (MRCC)	24
2.5.1	MRCC w ujęciu przestrzeni Focka (FS)	26
2.5.1.1	Sektor jednowalencyjny (1,0)	31
2.5.1.2	Sektor dwuwalencyjny (2,0)	32
2.5.1.3	Metoda FS-CC w ujęciu hamiltonianu pośredniego (IH-FS-CC)	33
2.5.1.3.1	Sektor (1,0) w metodzie IH-FS-CC	34
2.5.1.3.2	Sektor (2,0) w metodzie IH-FS-CC	35
3	Wyniki badań	38
3.1	Kation molekularny LiRb ⁺	38
3.1.1	Metody obliczeniowe zastosowane dla LiRb ⁺	39
3.1.2	Stan podstawowy LiRb ⁺	41
3.1.3	Stany wzbudzone LiRb ⁺	44
3.2	Cząsteczka LiRb	52
3.2.1	Metody obliczeniowe zastosowane dla LiRb	52
3.2.2	Stan podstawowy LiRb	54
3.2.3	Stany wzbudzone LiRb	57
3.3	Kation molekularny LiMg ⁺	68
3.3.1	Metody obliczeniowe zastosowane dla LiMg ⁺	68
3.3.2	Stan podstawowy LiMg ⁺	71
3.3.3	Stany wzbudzone LiMg ⁺	72
3.4	Kation molekularny NaMg ⁺	80
3.4.1	Metody obliczeniowe zastosowane dla NaMg ⁺	80
3.4.2	Stan podstawowy NaMg ⁺	82
3.4.3	Stany wzbudzone NaMg ⁺	84
4	Wnioski i podsumowanie	93

Wykaz tabel	97
Wykaz rysunków	100
Bibliografia	103
Spis akronimów i skrótów	121
Współczynniki konwersji jednostek	122
Suplement	123

1. Wprowadzenie

Molekuły oraz kationy molekularne, będące połączeniem dwóch metali alkalicznych (1. grupy układu okresowego) lub metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych (1. i 2. grupy układu okresowego), cieszą się w ostatnich latach szczególnym zainteresowaniem badaczy ze względu na ich szerokie zastosowania w badaniach w warunkach ultrazimnych [1–10]. W literaturze dostępne są publikacje dotyczące wielu konkretnych układów tego typu oraz ich przykładowych zastosowań w temperaturach bliskich zera bezwzględnego. Eksperymenty na molekułach KRb czy kationach $RbCa^+$ pozwoliły lepiej zrozumieć mechanizmy reakcji chemicznych w warunkach ultrazimnych [11, 12]. Liczne badania dotyczące molekuł KCs , $LiCs$, Li_2 , K_2 , Rb_2 czy $LiRb$ umożliwiają obserwację fundamentalnych zjawisk, takich jak rezonans Feshbacha [13–17]. Cząsteczki $LiRb$ i $LiCs$ oraz kationy molekularne $LiBa^+$ i $NaCa^+$ nadają się doskonale do symulacji i obliczeń kwantowych, jako kwantowe bramki logiczne [3, 18–20]. Kationy molekularne, takie jak $LiCa^+$ czy $RbSr^+$ zostały zastosowane do badania efektów kolizyjnych typu atom-jon [21, 22]. Powyżej zaprezentowane przykłady to załączek wciąż rozwijającej się gałęzi nauki, która odkrywa nowe możliwości aplikacyjne i otwiera drzwi do jeszcze bardziej zaawansowanych zastosowań. [23–28].

Synteza takich dwuatomowych połączeń w warunkach ultrazimnych stanowi jednak duże wyzwanie. Odbywa się ona zwykle w procesie fotoasocjacji, do którego opracowania niezbędna jest niezwykle dokładna znajomość krzywych energii potencjalnej – zarówno dla stanu podstawowego, jak i stanów wzbudzonych, badanego układu [29]. Krzywe te przedstawiają zależność energii układu od odległości pomiędzy atomami i pozwalają również na uzyskanie szeregu stałych spektroskopowych, które dostarczają kluczowych informacji o badanych układach. Uzyskanie krzywych energii potencjalnej o niezwyklej dokładności z użyciem metod teoretycznych wciąż stanowi wyzwanie dla współczesnych metod chemii kwantowej [30, 31]. Związane jest to z faktem, że cząsteczka o zamkniętopowłokowej strukturze w pobliżu równowagowej długości wiązania zmienia charakter na otwartopowłokowy podczas procesu dysocjacji homolitycznej, zgodnie z równaniem:



W takich przypadkach zastosowanie metody obliczeniowej opartej na funkcji Hartree-Focka z restrykcjami spinowymi (*ang. Restricted Hartree-Fock* – RHF), korzystnej przy prowadzeniu obliczeń post-hartree-fockowskich uwzględniających korelację elektronową, traci sens dla odległości odbiegających od równowagowej długości wiązania. Alternatywą jest zastosowanie funkcji Hartree-Focka bez restrykcji spinowych (*ang. Unrestricted Hartree-Fock* – UHF) lub otwartopowłokowej funkcji Hartree-Focka z restrykcjami spinowymi (*ang. Restricted Open-Shell Hartree-Fock* – ROHF), jednakże to podejście wiąże się z problemami ze zbieżnością równań, zarówno na poziomie hartree-fockowskim, jak i post-hartree-fockowskim [32, 33].

W literaturze dotyczącej badań krzywych energii potencjalnej dla stanu podstawowego i stanów wzbudzonych stosuje się najczęściej dwie strategie, celem uzyskania energii badanych układów:

- (i.) podejścia oparte na tzw. pseudopotencjałach lub efektywnych potencjałach rdzenia (*ang. Effective Core Potential – ECP*) [34–37],
- (ii.) podejścia oparte na metodzie równań ruchu sprzężonych klastrów dla stanów wzbudzonych (*ang. Excitation Energy Equation of Motion Coupled Cluster – EE-EOM-CC*) [30, 38–41].

W strategii (i.) w pełni skorelowane są jedynie elektrony powłoki walencyjnej (tzw. wielordzeniowy ECP, *ang. large-core ECP – LC-ECP*) lub elektrony powłoki walencyjnej i kilka niżej leżących elektronów (tzw. małordzeniowy ECP, *ang. small-core ECP – SC-ECP*) – pozostałe elektrony niewalencyjne zastąpione zostają potencjałem efektywnym skupionym wokół jąder atomowych [42]. Zastosowanie takiego przybliżenia pomija subtelne efekty wynikające z korelacji wszystkich elektronów, które mogą być kluczowe dla dokładności wyników. Podejście (ii.) inherentnie obarczone jest błędem wynikającym z właściwości metody EE-EOM-CC – nie jest ona wymiarowo ekstensywna i konsystentna, co nie pozwala na prawidłowy opis procesu dysocjacji. Te własności zostały szczegółowo opisane w Rozdziale 2. niniejszej rozprawy zatytułowanym *Wstęp teoretyczny*.

Alternatywną strategią obliczeniową, która pozbawiona jest wyżej wymienionych wad, jest skorzystanie z wieloreferencyjnej metody sprzężonych klastrów w ujęciu przestrzeni Focka z użyciem hamiltonianu pośredniego (*ang. Intermediate Hamiltonian Fock Space Coupled Cluster – IH-FS-CC*) [32, 43]. Pozwala ona na przyjęcie jako układu referencyjnego cząsteczki w stanie wielokrotnie zjonizowanym dodatnio. Następnie, z użyciem formalizmu powinowactwa elektronowego (*ang. electron affinity – EA*), możliwe jest uzyskanie zamkniętopowłokowych fragmentów po dysocjacji. Przykładowo, dla cząsteczki AB można skorzystać z układu podwójnie zjonizowanego AB^{2+} , który dysocjuje zgodnie z równaniem:



Następnie otrzymywane są energie stanu podstawowego i stanów wzbudzonych cząsteczki AB z użyciem formalizmu podwójnego powinowactwa elektronowego (*ang. double electron affinity – DEA*), co ilustruje równanie:



Takie podejście pozwala na korzystanie z funkcji referencyjnej RHF w całym zakresie odległości międzyatomowych. Metoda IH-FS-CC jest metodą typu *ab initio*. Jest ona także uniwersalna (można ją stosować do dowolnie wybranego układu), wymiarowo ekstensywna i uwzględnia korelację wszystkich elektronów.

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest precyzyjny opis stanów elektronowych dla czterech wybranych układów dwuatomowych z użyciem metod teoretycznych poprzez wyznaczenie i pogłębioną analizę dokładnych krzywych energii potencjalnej oraz wybranych stałych spektroskopowych. Zbadane układy to: neutralny dimer litu i rubidu, tj. $LiRb$, kation molekularny $LiRb^+$, a także kationy molekularne będące połączeniem magnezu z litem lub sodem, tj. $LiMg^+$ oraz $NaMg^+$. Najistotniejsza część badań została przeprowadzona, korzystając z obliczeń z użyciem wspomnianej metody IH-FS-CC, a także innych metod teoretycznych z rodziny CC.

2. Wstęp teoretyczny

Metody chemii kwantowej, które zaliczamy do metod opartych na funkcji falowej związane są z poszukiwaniem rozwiązań równania Schrödingera [44, 45]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (4)$$

gdzie $\hat{H}$ – operator Hamiltona (hamiltonian), Ψ – funkcja falowa i E – energia układu.

Równanie (4) to niezależne od czasu równanie Schrödingera, będące równaniem różniczkowym, którego rozwiązanie analityczne dla układów bardziej złożonych, niż np. cząstka w pudle potencjału, oscylator harmoniczny czy atom wodoropodobny, jest niemożliwe [45]. W chemii kwantowej stosuje się metody oparte na przybliżonym rozwiązywaniu tego równania. W niniejszej rozprawie omówione zostaną trzy rodziny tych metod, które zostały użyte w prezentowanych badaniach: metoda Hartree-Focka (HF), jednoreferencyjna metoda sprzężonych klasterów (CC) oraz wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów (MRCC).

Dla naszych zastosowań, operator Hamiltona $\hat{H}$ z Równania (4) przyjmuje następującą postać [46]:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}, \quad (5)$$

gdzie kolejne operatory to: $\hat{T}_n$ – energia kinetyczna jąder atomowych, $\hat{T}_e$ – energia kinetyczna elektronów, $\hat{V}_{en}$ – energia potencjalna przyciągania elektronów i jąder atomowych, $\hat{V}_{ee}$ – energia potencjalna odpychania elektronów, $\hat{V}_{nn}$ – energia potencjalna odpychania jąder atomowych.

W 1927 roku Max Born i Robert Oppenheimer zauważyli, że masy jąder atomowych są wystarczająco duże, aby ich ruch można było z dobrym przybliżeniem opisać za pomocą mechaniki klasycznej [47]. Duża różnica mas między jądrami atomowymi a elektronami stanowi podstawę tzw. przybliżenia Borna-Oppenheimera, w którym pominąć można sprzężenie pomiędzy ruchem jąder i elektronów. Z punktu widzenia elektronów jądra są zatem nieruchome, a równanie Schrödingera dla elektronów można rozwiązać, traktując położenia jąder jako wartości stałe. Hamiltonian przedstawiony w Równaniu (5) upraszcza się wtedy do następującej postaci [46, 47]:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + V_{nn}, \quad (6)$$

a więc operator $\hat{T}_n = 0$, a operator $\hat{V}_{nn} = V_{nn} = \text{const.}$

Do Równania (6) w miejsce operatorów można podstawić odpowiednie wielkości wyrażone w jednostkach atomowych [48]:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}, \quad (7)$$

gdzie N – liczba elektronów, M – liczba jąder atomowych, ∇_i^2 – operator Laplace’a (laplasjan) uwzględniający różniczkowanie drugiego rzędu po współrzędnych przestrzennych dla i -tego elektronu, Z_A i Z_B – liczby atomowe odpowiednio dla A -tego i B -tego jądra atomowego, r_{iA} – odległość między i -tym elektronem a A -tym jądrem, r_{AB} – odległość między A -tym a B -tym jądrem atomowym oraz r_{ij} – odległość między i -tym a j -tym elektronem.

Można zauważyć, że część elektronowa zależy *explicite* od zmieniających się położeń elektronów, ale parametrycznie od niezmiennych położeń jąder atomowych – z tego powodu nie ma konieczności rozważania złożonego problemu rotacyjno-oscylacyjnego ruchu jąder atomowych. Przybliżenie Borna-Oppenheimera zostało zastosowane w metodzie Hartree-Focka, która zostanie omówiona w kolejnym podrozdziale.

W tym miejscu należy również nadmienić, że bardzo często stosowaną metodą do badania większych układów jest teoria funkcjonału gęstości (*ang. density functional theory* – DFT) [49]. Bazuje ona na założeniu, że odpowiednie równania rozwiązywane są dla gęstości elektronowej, zamiast dla funkcji falowej. Oparta jest ona na twierdzeniach Hohenberga-Kohna [50], a praktycznie zaimplementowana z użyciem metody Kohna-Shama [51]. Metoda DFT nie zostanie jednak szczegółowo omówiona w niniejszej rozprawie, gdyż nie była stosowana w tych badaniach.

2.1. Metoda Hartree-Focka (HF)

Jak wspomniano, część elektronowa w Równaniu (7) zależy bezpośrednio od zmieniających się położeń elektronów. Z tego wynika, że aby rozwiązać w przybliżony sposób równanie Schrödingera (tj. Równanie (4)), potrzebne jest rozpatrzenie funkcji falowej Ψ jako zbiór funkcji jednoelektronowych (tzw. przybliżenie jednoelektronowe). Jedną z pierwszych prób rozwiązania tego problemu była teoria pola samouzgodnionego (*ang. self-consistent field* – SCF) wprowadzona w 1927 roku przez Hartree’ego [52]. Procedura SCF realizuje zasadę wariacyjną – energia obliczona przy jej użyciu będzie zawsze większa lub równa energii stanu podstawowego. Nie spełnia ona jednak innego podstawowego warunku – rozpatrywana w niej funkcja nie jest antysymetryczna ze względu na zamianę położeń dowolnie wybranych dwóch elektronów, a więc nie realizuje w pełni zakazu Pauliego [53]. Konieczne było rozwinięcie metody SCF z użyciem takiej funkcji, która będzie ściśle antysymetryczna. Zostało to zrealizowane przez Focka [54] z użyciem wyznacznika Slatera Φ_0 [55]:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \cdots & \varphi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (8)$$

W powyższym równaniu znajdują się ortonormalne funkcje jednoelektronowe $\varphi_p(i)$ – spinorbitale. Spinorbitale złożone są z części przestrzennej (orbitalnej) $\phi_p(i)$,

zależnej od trzech współrzędnych kartezjańskich oraz z części spinowej $\sigma_p(i)$, która może przyjmować wartości spinu α lub β , a więc:

$$\varphi_p(i) = \phi_p(i)\sigma_p(i). \quad (9)$$

Taka adaptacja metody SCF została nazwana metodą Hartree-Focka [45, 56] i również oparta jest o zasadę wariacyjną. Polega ona na rozwiązaniu następującego układu równań:

$$\hat{F}(i)\varphi_p(i) = \epsilon_p\varphi_p(i), \quad \text{dla } p = 1, 2, \dots, N, \quad (10)$$

gdzie $\hat{F}(i)$ – operator Focka oraz ϵ_p – energia elektronu opisywanego przez spinorbital φ_p .

Jest to równanie Focka. Znajdujący się w nim operator Focka $\hat{F}(i)$ opisuje ruch pojedynczego elektronu w polu jąder atomowych i uśrednionym polu pozostałych elektronów – ostatnia wielkość jest jednak zależna od samych spinorbitali φ_p , a więc równania Hartree-Focka muszą być rozwiązywane w sposób iteracyjny, aż do osiągnięcia zadanego kryterium zbieżności [46]. Operator Focka $\hat{F}(i)$ jest zbudowany następująco [57]:

$$\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{q=1}^N [\hat{J}_q(i) - \hat{K}_q(i)], \quad (11)$$

gdzie $\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$ to operator jednoelektronowy, $\hat{J}_q(i)$ – operator kulombowski oraz $\hat{K}_q(i)$ – operator wymienny.

Operatory kulombowski $\hat{J}_q$ oraz wymienny $\hat{K}_q$ mogą zostać zapisane poprzez działanie na spinorbital jako:

$$\hat{J}_q(1)\varphi_p(1) = \int \varphi_q^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_q(2) d\tau_2 \varphi_p(1), \quad (12)$$

$$\hat{K}_q(1)\varphi_p(1) = \int \varphi_q^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_p(2) d\tau_2 \varphi_q(1), \quad (13)$$

gdzie $d\tau_j$ – całkowanie po współrzędnych przestrzennych i sumowanie po współrzędnej spinowej elektronu nr 2.

Równania (12–13) można zapisać równoważnie w notacji Diraca [58]:

$$\hat{J}_q(1) |\varphi_p(1)\rangle = \langle \varphi_q(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_q(2) \rangle |\varphi_p(1)\rangle, \quad (14)$$

$$\hat{K}_q(1) |\varphi_p(1)\rangle = \langle \varphi_q(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_p(2) \rangle |\varphi_q(1)\rangle. \quad (15)$$

Z rozwiązania równania Focka otrzymuje się ostatecznie spinorbitale φ_p oraz energie orbitalne ϵ_p . Możemy teraz uzyskać wzór na całkowitą energię układu (tj. część elektronowa + jądrowa) w metodzie HF. Najpierw należy zdefiniować odpowiednie całki:

$$h_i = \int \varphi_i^*(1) \hat{h}(1) \varphi_i(1) d\tau_1 = \langle \varphi_i(1) | \hat{h}(1) | \varphi_i(1) \rangle = \left\langle \varphi_i(1) \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right| \varphi_i(1) \right\rangle, \quad (16)$$

$$J_{ij} = \iint \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_i(1) \varphi_j(2) \rangle, \quad (17)$$

$$K_{ij} = \iint \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(1) \varphi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_j(1) \varphi_i(2) \rangle, \quad (18)$$

gdzie h_i – całka jednoelektronowa, J_{ij} – całka oddziaływań kulombowskich oraz K_{ij} całka energii wymiany.

Ostatecznie energia układu w metodzie Hartree-Focka (E_{HF}) uzyska postać:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}, \quad (19)$$

gdzie V_{nn} – to stała odpychania się jąder atomowych (por. Równanie (6) i (7)).

Rozpatrzmy teraz trzy różne warianty metody HF o akronimach RHF, ROHF oraz UHF.

2.1.1. Metoda HF z ograniczeniami spinowymi (RHF)

Dla układów zamkniętopowłokowych w stanie podstawowym, czyli dla układów o konfiguracji singletowej, najczęściej stosowanym wariantem metody HF jest wariant z ograniczeniami spinowymi (*ang. restricted Hartree-Fock* – RHF). Opiera się on na założeniu, że w sytuacji, kiedy wypadkowy spin wynosi 0, a na każdym orbitalu znajdują się po dwa elektrony o współrzędnych spinowych α i β , to możemy zapisać wyznacznik Slatera, który zawiera dokładnie $\frac{N}{2}$ orbitali z tą samą składową przestrzenną ϕ_p dla części spinowych α oraz β :

$$\Phi_0^{RHF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1\alpha(1) & \phi_1\alpha(2) & \cdots & \phi_1\alpha(N) \\ \phi_1\beta(1) & \phi_1\beta(2) & \cdots & \phi_1\beta(N) \\ \phi_2\alpha(1) & \phi_2\alpha(2) & \cdots & \phi_2\alpha(N) \\ \phi_2\beta(1) & \phi_2\beta(2) & \cdots & \phi_2\beta(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_{\frac{N}{2}}\alpha(1) & \phi_{\frac{N}{2}}\alpha(2) & \cdots & \phi_{\frac{N}{2}}\alpha(N) \\ \phi_{\frac{N}{2}}\beta(1) & \phi_{\frac{N}{2}}\beta(2) & \cdots & \phi_{\frac{N}{2}}\beta(N) \end{vmatrix}. \quad (20)$$

A zatem równanie Focka (tj. Równanie (10)) rozwiązujemy tylko dla $p = 1, 2, \dots, \frac{N}{2}$:

$$\hat{F}(i) \varphi_p(i) = \epsilon_p \varphi_p(i), \quad \text{dla } p = 1, 2, \dots, \frac{N}{2}. \quad (21)$$

Ponadto Równanie (11) ulega również zmianie:

$$\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{q=1}^{\frac{N}{2}} [2\hat{J}_q(i) - \hat{K}_q(i)]. \quad (22)$$

Otrzymujemy następujące równanie na energię:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} h_i + \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j>i}^{\frac{N}{2}} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}. \quad (23)$$

Co kluczowe, funkcja falowa otrzymana z użyciem RHF jest zawsze czysta spinowo, a w praktycznym użyciu jest dobrze zbieżna. Jej wadą jest niepoprawny opis procesu dysocjacji wiązania układu zamkniętopowłokowego na układy otwartopowłokowe, gdyż dwoma elektronami obsadzany jest tylko jeden orbital wiążący, a orbital antywiązący pozostaje nieobsadzony [57].

2.1.2. Metoda HF bez ograniczeń spinowych (UHF)

Drugi wariant to metoda HF bez ograniczeń spinowych (*ang. unrestricted Hartree-Fock* – UHF). W tym wariancie zakłada się, że spinorbitale o składowej spinu α mogą się różnić od spinorbitali o składowej spinu β również częścią przestrzenną (czyli: $\phi_1 \neq \phi'_1$). Składowe przestrzenne w wariancie UHF są rzeczywiste [57]. Wyznacznik Slatera prezentuje się następująco:

$$\Phi_0^{UHF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1\alpha(1) & \phi_1\alpha(2) & \cdots & \phi_1\alpha(N) \\ \phi'_1\beta(1) & \phi'_1\beta(2) & \cdots & \phi'_1\beta(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_k\alpha(1) & \phi_k\alpha(2) & \cdots & \phi_k\alpha(N) \\ \phi'_k\beta(1) & \phi'_k\beta(2) & \cdots & \phi'_k\beta(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_l\alpha(1) & \phi_l\alpha(2) & \cdots & \phi_l\alpha(N) \end{vmatrix}, \quad (24)$$

gdzie l – liczba elektronów o składowej spinu α , k – liczba elektronów o składowej spinu β .

Łączna liczba spinorbitali wynosi $N = l + k$, gdyż musimy rozwiązać dwa osobne równania Focka:

$$\hat{F}(i)\varphi_p(i) = \epsilon_p\varphi_p(i), \quad \text{dla } p = 1, 2, \dots, l, \quad (25)$$

$$\hat{F}'(i)\varphi'_p(i) = \epsilon'_p\varphi'_p(i), \quad \text{dla } p = 1, 2, \dots, k. \quad (26)$$

Mamy również dwa osobne operatory Focka:

$$\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{q=1}^l [\hat{J}_q(i) - \hat{K}_q(i)] + \sum_{q=1}^k \hat{J}'_q(i), \quad (27)$$

$$\hat{F}'(i) = \hat{h}(i) + \sum_{q=1}^k [\hat{J}'_q(i) - \hat{K}'_q(i)] + \sum_{q=1}^l \hat{J}_q(i). \quad (28)$$

W wariancie UHF występuje niepożądane zjawisko kontaminacji spinowej – wartości własne operatora spinu dla otrzymanej funkcji falowej są niepoprawne, gdyż składowe przestrzenne dla składowych spinu α i β są inne [59]. To zjawisko powodować może trudności ze zbieżnością równań. Wariant UHF jest jednak szeroko stosowany dla układów o innej multipletowości niż singletowa, ze względu na łatwość jego implementacji.

2.1.3. Otwartopowłokowa metoda HF z ograniczeniami spinowymi (ROHF)

Trzecim wariantem jest otwartopowłokowa metoda HF z ograniczeniami spinowymi (*restricted open-shell Hartree-Fock* – ROHF). Została opracowana przez Roothaana w 1960 roku [60] i, podobnie jak w przypadku modelu UHF, pozwala na prowadzenie obliczeń dla układów otwartopowłokowych. ROHF opiera się na założeniu, że funkcja falowa jest liniową kombinacją wyznaczników Slatera, dla których współczynniki wybierane są na podstawie symetrii stanu [59]. Łączna liczba spinorbitali wynosi $N = l + k$, jednak w przeciwieństwie do UHF, składowa przestrzena dla sparowanych ze sobą spinorbitali jest identyczna (czyli: $\phi_p = \phi'_p$) [45].

Możemy zdefiniować następujące równanie na energię w wariancie ROHF [61]:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^N f_i h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N f_i f_j (2a_{ij} J_{ij} - b_{ij} K_{ij}) + V_{nn}, \quad (29)$$

gdzie f_i oraz f_j – liczba obsadzeń odpowiednio dla orbitali ϕ_i oraz ϕ_j , tj. $f_i = 1$ dla orbitali w pełni obsadzonych oraz $0 < f_i < 1$ dla orbitali otwartopowłokowych; a_{ij} oraz b_{ij} – współczynniki sprzężenia specyficzne dla danego układu, w szczególności dla układów zamkniętopowłokowych są one równe 1.

Wadą ROHF jest fakt, że w zależności od implementacji tej metody, wynikiem obliczeń może być zupełnie różny zbiór orbitali [61], a otrzymywana energia układu będzie wyższa, niż w wariancie UHF [62]. Takie podejście znacząco zwiększa złożoność rozpatrywanych równań, ale zaletą wariantu ROHF jest fakt, że wartości własne operatora spinu są prawidłowo zachowane, tzn. nie występuje zjawisko kontaminacji spinowej [45].

Podsumowując, trzy przedstawione warianty metody HF różnią się zastosowanym formalizmem, jak również niektórymi cechami, m.in.:

- Wariant RHF służy tylko do badania stanów singletowych. Jeśli chodzi o stan podstawowy, warianty UHF i ROHF mogą być wykorzystywane dla stanów o dowolnej multipletowości,
- Wariant RHF jest najlepiej zbieżny, ale w przeciwieństwie do ROHF i UHF źle opisuje proces dysocjacji homolitycznej,
- W wariancie UHF otrzymujemy niższą (czyli bliższą rzeczywistej, co wynika z zasady wariacyjnej) energię badanego układu od wariantu ROHF,

- W RHF i ROHF część przestrzenia dla składowych spinowych α oraz β jest identyczna, w UHF jest różna. Konsekwencją tego jest fakt, że w wariancie UHF wartości własne operatora spinu dla otrzymanej funkcji falowej są niepoprawne – występuje kontaminacja spinowa.

W niniejszej pracy korzystano w zdecydowanej większości z wariantu RHF, co pozwoliło uniknąć problemów ze zbieżnością równań i kontaminacją spinową.

2.1.4. Równania Roothaana-Halla

Ważną kwestią pozostaje teraz praktyczna implementacja metody HF. Dla większych, wieloelektronowych układów, zbyt złożone jest użycie standardowych metod numerycznych, aby uzyskać rozwiązania równania Focka [57]. Rozwiązanie tego problemu zaproponowali niezależnie od siebie Roothaan oraz Hall w 1951 roku [63, 64]. Przyjęli oni alternatywny sposób uzyskania części przestrzennej ϕ_i spinorbitalu, wyznaczając ją jako kombinację liniową zbioru jednoelektronowych funkcji bazowych (*ang. Linear combination of atomic orbitals* – LCAO):

$$\phi_i = \sum_{s=1}^n c_{si} \chi_s, \quad (30)$$

gdzie n – liczba funkcji bazowych, c_{si} – współczynnik rozwinięcia, χ_s – funkcja bazowa.

W celu uniknięcia nieścisłości w kolejnych równaniach orbitale indeksowane będą jako $i, j, \dots$, a funkcje bazowe $r, s, \dots$.

Zbiory jednoelektronowych funkcji bazowych nazywane są bazami funkcyjnymi, a ich prawidłowy wybór jest kluczowym etapem w przygotowaniu do obliczeń kwantowo-chemicznych. Są one opisane w kolejnym podrozdziale. Rzeczywiste odtworzenie orbitalu ϕ_i możliwe jest wyłącznie przy założeniu, że $N = \infty$, a więc nieskończonej liczbie funkcji bazowych χ_s . W praktyce jednak, przy ich dobrym doborze oraz wystarczająco dużej liczbie, otrzymujemy poprawne przybliżenie orbitali molekularnych [45].

Równanie (30) możemy podstawić do Równania (10) i uzyskujemy:

$$\sum_{s=1}^n c_{si} \hat{F} \chi_s = \epsilon_i \sum_{s=1}^n c_{si} \chi_s. \quad (31)$$

Następnie poprzez pomnożenie przez sprzężenie χ_r^* oraz scałkowanie otrzymujemy:

$$\sum_{s=1}^n c_{si} (F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) = 0, \quad (32)$$

gdzie $F_{rs} = \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle$, $S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle$, $r = 1, 2, \dots, n$.

Jest to tzw. układ równań wiekowych (sekularnych). Posiada on trywialne rozwiązania dla wszystkich $c_{si} = 0$, ale również rozwiązania nietrywialne dla następującego wyznacznika sekularnego:

$$|F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}| = 0. \quad (33)$$

Strategia Roothaana-Halla nazywana jest również algebraizacją różniczkowo-całkowych równań Focka. Dużo częściej stosuje się zapis w formie algebraicznej jako macierzowe zagadnienie własne [46]:

$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\epsilon, \quad \text{dla } \mathbf{C}^\dagger \mathbf{S}\mathbf{C} = 1, \quad (34)$$

gdzie $\mathbf{F}$ – macierz Focka, $\mathbf{C}$ – macierz współczynników, $\mathbf{S}$ – macierz całek nakładania, ϵ – macierz energii orbitalnych ϵ_i (diagonalna).

Macierz współczynników $\mathbf{C}$ zawiera współczynniki orbitali molekularnych, których poszukujemy. Elementami macierzy całek nakładania $\mathbf{S}$ są S_{rs} , które wyjaśnione zostały pod Równaniem (32). Zdefiniujmy elementy macierzy Focka dla wariantu RHF [45]:

$$F_{rs} = \langle \chi_r(1) | \hat{h}(1) | \chi_s(1) \rangle + \sum_{t=1}^n \sum_{u>t}^n p_{tu} \left(\langle \chi_r(1) \chi_t(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_s(1) \chi_u(2) \rangle - \frac{1}{2} \langle \chi_r(1) \chi_t(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_u(1) \chi_s(2) \rangle \right). \quad (35)$$

Podobieństwo do Równań (11-13) jest wyraźne. Nowym wyrazem jest natomiast $\hat{p}_{tu}$ – element macierzy gęstości (inaczej: macierzy rzędów wiązań i ładunków):

$$p_{tu} = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} c_{ti}^* c_{ui}. \quad (36)$$

Równanie (34) musi być rozwiązywane w sposób iteracyjny, gdyż macierz Focka $\mathbf{F}$ zależna jest od nieznanej macierzy współczynników $\mathbf{C}$. W pierwszej (właściwie – zerowej) iteracji rozpoczynamy od konstrukcji macierzy Focka $\mathbf{F}$, zakładając, że macierz $\mathbf{C}$ jest macierzą zerową (wtedy elementy F_{rs} ograniczone są do pierwszego wyrazu z Równania (35)) lub macierzą jednostkową. Pozwala to uzyskać początkowy zestaw energii orbitalnych ϵ , a te zaś są wykorzystywane do obliczenia polepszonej macierzy Focka $\mathbf{F}$. Kolejne iteracje prowadzi się aż do uzyskania zadanego kryterium zbieżności – różnicy całkowitej energii układu lub współczynników macierzy gęstości między poprzednią a obecną iteracją [45]. Schemat iteracyjny można ująć w następujący sposób:

1. Dokonujemy wyboru bazy funkcyjnej
2. Zakładamy wyjściową postać orbitali poprzez arbitralne przyjęcie współczynników macierzy $\mathbf{C}$ w Równaniu (34)
3. W oparciu o założone współczynniki c_{ti} wyznaczamy macierz gęstości p_{tu}
4. Obliczamy elementy macierzy $\mathbf{F}$ oraz $\mathbf{S}$
5. Diagonalizujemy macierz $\mathbf{F}$ (uwzględniając warunek $\mathbf{C}^\dagger \mathbf{S}\mathbf{C} = 1$), dzięki czemu znajdujemy macierz $\mathbf{C}$
6. Powracamy do punktu 2., aż do osiągnięcia zadanego kryterium zbieżności

Ostatecznie możemy zapisać wyrażenie na energię układu, którą otrzymujemy w kolejnych iteracjach:

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^n \sum_{s>r}^n p_{rs} h_{rs} + V_{nn}, \quad (37)$$

gdzie N – liczba spinorbitali, n – liczba funkcji bazowych.

Procedura Roothaana-Halla jest implementowana w większości pakietów obliczeniowych. Przykładowa implementacja napisana w języku Python przez autora niniejszej rozprawy doktorskiej jest dostępna w otwartym repozytorium [65]. Warto również nadmienić, że metoda Roothaana-Halla wciąż jest ulepszana, celem zredukowania kosztu obliczeń czy zmniejszenia wymaganej liczby iteracji [66].

2.2. Bazy funkcyjne

Bazy funkcyjne stanowią zbiór pojedynczych funkcji bazowych wykorzystywanych w obliczeniach. Zbudowane są one z części radialnej oraz kątowej. Najczęściej stosowane są dwa rodzaje baz funkcyjnych [67]:

(i.) bazy typu Slatera [68] (*ang. Slater-type orbitals* – STO), opisane równaniem:

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r, \phi, \psi) = N r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{l,m}, \quad (38)$$

gdzie ξ – stała orbitalna, n, l, m – kolejno główna, poboczna i magnetyczna liczba kwantowa, r, ϕ, ψ – promień wodzący, długość azymutalna i odległość zenitalna współrzędnych sferycznych, N – stała normalizacyjna, $Y_{l,m}$ – część kątowa.

(ii.) bazy typu Gaussa [69] (*ang. Gaussian-type orbitals* – GTO), opisane równaniem:

$$\chi_{\xi,n,l,m}(r, \phi, \psi) = N r^{2n-2-l} e^{-\xi r^2} Y_{l,m}. \quad (39)$$

Bazy typu STO bardziej przypominają rzeczywiste orbitale atomowe, jednak nie istnieją analityczne rozwiązania całek dla takich funkcji ze względu na obecność czynnika $e^{-\xi r}$. Z drugiej strony, bazy GTO nie są w stanie poprawnie opisać układu dla krótkich i długich odległości z powodu zależności r^2 w części wykładniczej. W praktyce więc stosuje się liniową kombinację kilku funkcji GTO do opisania pojedynczej funkcji typu STO. Takie podejście zwiększa liczbę funkcji bazowych, a co za tym idzie, liczbę całek koniecznych do obliczenia, ale łatwość w uzyskiwaniu ich rozwiązań przy dzisiejszej mocy obliczeniowej komputerów sprawia, że właśnie bazy typu GTO są preferowane w praktycznych obliczeniach struktury elektronowej cząsteczek [67]. Ponadto, bazy typu GTO są zwykle skonstruktowane, co zauważalnie obniża koszt obliczeniowy. Proces kontrakcji odbywa się na etapie tworzenia bazy funkcyjnej i polega na takim doborze współczynników kontrakcji oraz stałych orbitalnych ξ , aby połączyć większą liczbę pojedynczych funkcji pierwotnych w jedną funkcję złożoną, korzystając z odpowiedniej kombinacji liniowej. Taka procedura zmniejsza liczbę całek koniecznych do obliczenia, a jednocześnie pozwala zachować wysoką jakość opisu danego orbitalu [70].

Jak wspomniano w poprzednim podrozdziale, rzeczywiste odtworzenie orbitalu atomowego możliwe jest wyłącznie przy założeniu, że dysponujemy nieskończoną liczbą funkcji bazowych. Jednak okazuje się, że wystarczająca liczba odpowiednich

funkcji bazowych sprawia, że dodanie kolejnych funkcji bazowych nie poprawia już uzyskiwanej energii układu. Ta sytuacja dotyczy zarówno atomów, jak i cząsteczek. Osiągamy wtedy granicę kompletnej bazy funkcyjnej (*ang. complete basis set* – CBS) [45].

Bazy funkcyjne mogą być rozszerzane o dodatkowe funkcje dyfuzyjne, aby lepiej opisywać badany układ. Najczęściej przeprowadza się to przy użyciu procedury opartej na równomiernym rozkładzie (*ang. even-tempered*) [71]. W tej procedurze kolejne wykładniki funkcji bazowych dobiera się w postępie geometrycznym, tj. mnożąc poprzedni wykładnik przez odpowiednio dobraną stałą, co gwarantuje równomierny rozkład wykładników w skali logarytmicznej, a także prawidłowy opis struktury elektronowej.

W niniejszej pracy zastosowano bazy funkcyjne typu GTO z czterech rodzin: aug-cc-pCVXZ Dunninga [72], Sapporo-XZP-2012-diffuse [73], a także ich warianty relatywistyczne typu DK, jak również bazy ANO-RCC Roosa [74] oraz bazę Sadlej-pVTZ [75]. Dobór baz funkcyjnych stosowanych w niniejszej pracy, ich rozkontraktowanie czy rozszerzanie o funkcje dyfuzyjne, zostaną szczegółowo opisane w rozdziale zatytułowanym *Wyniki badań*.

2.3. Korelacja elektronowa

Przy omawianiu metody HF odnotowano, że operator Focka $\hat{F}(i)$ opisuje ruch pojedynczego elektronu w polu jąder atomowych i uśrednionym polu (kulombowskim i wymiennym) pozostałych elektronów, co jest możliwe dzięki zastosowaniu wyznacznika Slatera. Metoda HF jest jednak metodą jednowyznacznikową, tj. poszukuje przybliżonej funkcji falowej z użyciem pojedynczego wyznacznika Slatera. Tak skonstruowana metoda nie jest w stanie uwzględnić ważnego czynnika wchodzącego w skład całkowitej energii układu – korelacji elektronowej [76].

Energię korelacji możemy zdefiniować jako różnicę w rzeczywistej, nierelatywistycznej energii układu a energii uzyskanej z użyciem metody HF. Ta różnica rodzi się z niepełnego opisu w metodzie HF dwóch szczególnych obszarów: dziury kulombowskiej oraz dziury wymiennej. Obecność dziury kulombowskiej wynika z faktu, że dookoła elektronu istnieje obszar małego prawdopodobieństwa przebywania innego elektronu (oddziaływania kulombowskie). Dziura wymienna (inaczej nazywana dziurą Fermiego) ma swoje źródło w zakazie Pauliego – dwa elektrony o tych samych spinach nie mogą przebywać w tym samym obszarze. Dzięki antysymetryzacji wyznacznika Slatera dziura wymienna jest w metodzie HF w przybliżony sposób opisana – stąd obecność operatora wymiany $\hat{K}_q(i)$ (zob. Równanie (13)). Dziura kulombowska zaś jest zupełnie w obliczeniach HF pominięta [57].

Korelację elektronową można podzielić na:

- Korelację dynamiczną – wynika z oddziaływań elektronów podczas ich ruchu w przestrzeni i czasie; gęstość elektronów zmienia się dynamicznie, elektrony oddziałują ze sobą i reagują na zmianę energii potencjalnej.

- Korelację statyczną – wynika bezpośrednio z konfiguracji elektronów i struktury elektronowej badanego układu; jest szczególnie znacząca przy badaniu układów, w których wiele konfiguracji elektronowych ma zbliżony wkład do funkcji falowej, co powoduje jej degenerację.

Aby uwzględnić wpływ energii korelacji na całkowitą energię układu potrzebne są metody bardziej zaawansowane. Do tych najczęściej stosowanych należą: np. wielociałowy rachunek zaburzeń (MBPT), metoda sprzężonych klasterów (CC), metoda mieszania konfiguracji (CI) czy teoria funkcjonału gęstości (DFT). Trzy pierwsze należą do tzw. metod post-hartree-fockowskich, gdyż jako funkcję referencyjną przyjmują funkcję uzyskaną w obliczeniach HF [45]. Metody post-hartree-fockowskie uwzględniają korelację elektronową dzięki rozwinięciu funkcji falowej na konfiguracje wzbudzone. W niniejszej pracy korzystano z metod z rodziny CC, w których rozwinięcie na konfiguracje wzbudzone ma charakter wykładniczy. Formalizm metody CC oraz jej przybliżone warianty zostaną szerzej omówione w kolejnych podrozdziałach.

Wspomniane wyżej metody dobrze opisują korelację dynamiczną, jednak w przypadku układów, w których występują oddziaływania dalekiego zasięgu, wpływ korelacji statycznej jest znaczący. Przykładem jest dysocjacja cząsteczki dwuatomowej na układy otwartopowłokowe. W tej sytuacji konieczne staje się korzystanie z metod wieloreferencyjnych, które potrafią poprawnie opisać zarówno dynamiczny, jak i statyczny wkład do energii korelacji [45]. Jedną z nich jest wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów (MRCC), która również była szeroko stosowana w niniejszej rozprawie – jest ona omówiona szczegółowo w dalszej części tego *Wstępu teoretycznego*.

2.4. Metoda sprzężonych klasterów (CC) w ujęciu jednoreferencyjnym

Jedną z powszechnie stosowanych metod służących do obliczenia energii korelacji badanego układu jest metoda sprzężonych klasterów (*ang. coupled cluster* – CC). Metoda CC należy do metod post-hartree-fockowskich – korzysta ona z energii uzyskanej początkowo metodą HF, a w kolejnym kroku otrzymywana jest energia korelacji. Metoda CC została wynaleziona w latach 50. XX wieku i początkowo jej formalizm służył do opisu zachowania nukleonów, a nie elektronów [77, 78]. Dopiero dekadę później Čížek i Paldus zaimplementowali formalizm CC do obliczeń dotyczących prostych molekuł [79, 80]. Dziś metoda CC wciąż jest aktywnie rozwijana [81, 82] i stosuje się ją do badań licznych układów [83].

Poniżej zostanie zdefiniowany formalizm metody CC. Zaczniemy od ponownego zapisania równania Schrödingera (tj. Równanie (4)), tym razem z użyciem notacji Diraca:

$$\hat{H} |\Psi_0\rangle = E_0 |\Psi_0\rangle, \quad (40)$$

gdzie 0 w indeksie dolnym oznacza, że poszukujemy wartości dla stanu podstawowego.

Fundamentalny *ansatz* metody CC oparty jest na idei, że dokładna funkcja falowa Ψ_0 może zostać zapisana w formie eksponencjalnego rozwinięcia funkcji referencyjnej Φ_0 :

$$|\Psi_0\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle, \quad (41)$$

gdzie $\hat{T}$ – operator klasterowy.

Funkcją referencyjną Φ_0 najczęściej jest wyznacznik Slatera otrzymany metodą HF. W omawianym tutaj ujęciu jednoreferencyjnym korzystamy z pojedynczego wyznacznika. Metoda CC w ujęciu wieloreferencyjnym zostanie opisana w dalszej części niniejszej pracy. Operator klasterowy $\hat{T}$ z powyższego równania stanowi sumę operatorów odpowiadających wzbudzeniom n -krotnym:

$$\hat{T} = \sum_{n=1}^N \hat{T}_n = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_N, \quad (42)$$

gdzie N – liczba elektronów w układzie.

Aby umożliwić dalszy opis metody CC od teraz wprowadzony zostanie formalizm drugiej kwantyzacji, w szczególności operatory kreacji i anihilacji [84, 85]:

$\hat{a}^\dagger, \hat{b}^\dagger, \dots$ – operatory kreacji elektronów na poziomach wirtualnych
(cząstkowych) $a, b, \dots$

$\hat{i}, \hat{j}, \dots$ – operatory anihilacji elektronów na poziomach zajętych
(dziurowych) $i, j, \dots$

Należy również zdefiniować porządek normalny (porządek Wicka), który oznacza taki sposób porządkowania operatorów kreacji, aby znajdowały się po lewej stronie operatorów anihilacji. Zdefiniujmy teraz operatory $\hat{T}_n$ z użyciem wyżej wprowadzonego formalizmu:

$$\hat{T}_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{\substack{i,j,\dots \\ a,b,\dots}} t_{ij\dots}^{ab\dots} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \dots \hat{j} \hat{i}, \quad (43)$$

gdzie $t_{ij\dots}^{ab\dots}$ – amplitudy klasterowe.

Amplitudy klasterowe $t_{ij\dots}^{ab\dots}$ to kluczowe wartości, których wyznaczenie jest celem metody CC. Determinują one $\hat{T}_n$, które z kolei określają operator klasterowy $\hat{T}$ (patrz: Równanie (42)), a zatem funkcję stanu podstawowego Ψ_0 z Równania (40). Podobnie jak referencyjna funkcja falowa pochodząca z metody HF Φ_0 , amplitudy są antysymetryzowane ze względu na zamianę położeń dowolnie wybranych dwóch elektronów.

Rezultatem działania operatora $\hat{T}_n$ na funkcję referencyjną $|\Phi_0\rangle$ są konfiguracje n -krotnie wzbudzone:

$$\hat{T}_n |\Phi_0\rangle = \frac{1}{(n!)^2} \sum_{\substack{i,j,\dots \\ a,b,\dots}} t_{ij\dots}^{ab\dots} |\Phi_{ij\dots}^{ab\dots}\rangle. \quad (44)$$

Równanie (41) zawiera wyraz eksponencjalny $e^{\hat{T}}$, który można rozwinąć w szereg Taylora i podstawić:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2!}\hat{T}^2 + \frac{1}{3!}\hat{T}^3 + \dots = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \dots + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3 + \dots, \quad (45)$$

gdzie operatory $\hat{T}_n$ i $\hat{T}_m$ komutują, tj. $[\hat{T}_n, \hat{T}_m] = 0$.

$$|\Psi_0\rangle = \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \dots + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3 + \dots\right)|\Phi_0\rangle. \quad (46)$$

Operatory klasterowe $\hat{T}$ są operatorami wzbudzeń elektronowych, możemy zatem zapisać powyższe równanie, jako rozwinięcie funkcji Ψ_0 na konfiguracje wzbudzone $\Phi_{ij\dots}^{ab\dots}$ (por. Równanie (44)):

$$\begin{aligned} |\Psi_0\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_i \sum_a t_i^a |\Phi_i^a\rangle + \frac{1}{4} \sum_{i,j} \sum_{a,b} \left(t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b + t_j^a t_i^b \right) |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \\ + \frac{1}{36} \sum_{i,j,k} \sum_{a,b,c} \left(t_{ijk}^{abc} + t_{ij}^{ab} t_k^c + \dots \right) |\Phi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots \end{aligned} \quad (47)$$

Chcemy teraz uzyskać równanie na energię korelacji, którą otrzymamy metodą CC [31]. Zdefiniujemy Równanie (40) dla metody CC:

$$\hat{H}_N e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = \Delta E_0 e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle, \quad (48)$$

gdzie $\hat{H}_N = \hat{H} - \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$ to hamiltonian w porządku normalnym, $\Delta E_0 = E_0 - E_{HF}$ to energia korelacji.

Mnożymy obustronnie przez $e^{-\hat{T}}$ i dokonujemy rzutowania na $|\Phi_0\rangle$, aby otrzymać wyrażenie na energię korelacji:

$$\Delta E_0 = \langle \Phi_0 | e^{-\hat{T}} \hat{H}_N e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{\hat{H}}_N | \Phi_0 \rangle, \quad (49)$$

gdzie $\hat{\hat{H}}_N$ – hamiltonian transformowany przez podobieństwo.

Rzutując powyższe równanie na konfiguracje wzbudzone $\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} |$, otrzymujemy wyrażenie na amplitudy klasterowe:

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | \hat{\hat{H}}_N | \Phi_0 \rangle = 0. \quad (50)$$

Podobnie jak w metodzie HF, równania na amplitudy klasterowe rozwiązywane są iteracyjnie, aż do osiągnięcia zadanego kryterium zbieżności. Możemy teraz użyć równania Bakera-Campbella-Hausdorffa [86], aby uzyskać szereg komutatorowy poprzez rozwinięcie $\hat{\hat{H}}_N$ [81, 83]:

$$\begin{aligned}\hat{H}_N = \hat{H}_N + [\hat{H}_N, \hat{T}] + \frac{1}{2!} [[\hat{H}_N, \hat{T}], \hat{T}] + \frac{1}{3!} [[[\hat{H}_N, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] + \\ + \frac{1}{4!} [[[[\hat{H}_N, \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}], \hat{T}] = \left(\hat{H}_N e^{\hat{T}} \right)_c,\end{aligned}\quad (51)$$

gdzie c w indeksie dolnym oznacza, że zawarte są wyłącznie wyrazy spójne.

Ostatecznie równania na energię korelacji ΔE_0 oraz na amplitudy klasterowe przyjmują postać:

$$\Delta E_0 = \langle \Phi_0 | \left(\hat{H}_N e^{\hat{T}} \right)_c | \Phi_0 \rangle, \quad (52)$$

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | \left(\hat{H}_N e^{\hat{T}} \right)_c | \Phi_0 \rangle = 0. \quad (53)$$

Do poszukiwania składowych powyższych amplitud klasterowych oraz implementacji metody CC korzysta się najczęściej z formalizmu diagramatycznego, który zastępuje konieczność rozpisywania złożonych równań [81, 87].

W Równaniu (51) można także zauważyć, że wkłady do równania na amplitudy klasterowe są spójne, ponieważ wszelkie wyrazy, które nie miałyby wspólnych indeksów pomiędzy $\hat{H}_N$ a $\hat{T}$, zostałyby wyeliminowane. Ten fakt sprawia, że rozpatrywana funkcja falowa jest związana, a w konsekwencji, metoda CC jest wymiarowo ekstensywna [81]. Ta własność, a także wymiarowa konsystencja, są kluczowymi cechami metody CC, zwłaszcza w opisie procesu dysocjacji:

- Wymiarowa konsystencja – jest to prawidłowy opis energii układu przy zaniku oddziaływania między jego częściami (np. poprzez dużą odległość między atomami),
- Wymiarowa ekstensywność – prawidłowe skalowanie energii w stosunku do liczby elektronów w rozpatrywanych układach.

W następnym podrozdziale omówione zostaną używane w praktyce warianty jednoreferencyjnej metody CC.

2.4.1. Warianty przybliżone w metodzie CC

Gdyby trzymać się założenia, że operator $\hat{T}$ przedstawiony w Równaniu (42) jest zdefiniowany, jako suma operatorów $\hat{T}_n$ odpowiadająca całkowitej liczbie elektronów (tj. N), to obliczenia dla układów zawierających zaledwie kilkanaście elektronów byłyby niewykonalne w skończonym czasie dla większości dzisiejszych komputerów. Dla małych układów takie obliczenia można jednak przeprowadzić i mówimy wtedy, że mamy do czynienia z pełną metodą CC (*ang. full CC* – FCC), która tożsama jest z pełną metodą mieszania konfiguracji (*ang. full configuration interaction* – FCI). Najczęściej jednak operator $\hat{T}$ zostaje skrócony do sumy mniejszej liczby operatorów $\hat{T}_n$ – mamy wtedy do czynienia z wariantami przybliżonymi metody CC, co w jej powszechnym zastosowaniu jest kluczowe z punktu widzenia kosztu obliczeń. Jakość otrzymywanych wyników przy użyciu przybliżonych wariantów CC w wielu przypadkach jest całkowicie

satisfakcjonująca. Ponadto, ważną zaletą metody CC jest fakt, że w przybliżonym wariancie odtwarza więcej energii korelacji, niż jej odpowiednik w metodzie CI.

W ogólności obserwujemy zależność, że im większą liczbę wyrazów w Równaniu (42) weźmiemy do obliczeń, tym większą część energii korelacji możemy odtworzyć, jednak proporcjonalnie rośnie czas obliczeń. Co więcej, czas obliczeń rośnie również wraz z liczbą obsadzonych i nieobsadzonych orbitali badanego układu. Wzrost ten w przypadku metody CC jest nieliniowy i dla każdego wariantu metody CC możemy dokładnie zdefiniować takie asymptotyczne tempo wzrostu – mówimy wtedy o skalowaniu metody lub o rzędzie procedury obliczeniowej. Do zapisu skalowania danej metody wykorzystuje się znaną z informatyki notację wielkiego O [88], w naszym przypadku:

$$O(n_o^x n_v^y), \quad (54)$$

gdzie x i y – odpowiednie dla danego wariantu metody wykładniki potęg, n_o – liczba orbitali zajętych (*ang. occupied*), n_v – liczba orbitali wirtualnych (*ang. virtual*).

A więc dwukrotny wzrost liczby zarówno obsadzonych, jak i nieobsadzonych orbitali (np. przejście z monomeru do dimeru), skutkuje wydłużeniem czasu obliczeń o $\sim 2^x 2^y$. Oczywiście liczba orbitali wirtualnych zwykle znacząco przewyższa liczbę orbitali obsadzonych, a więc to ta pierwsza ma większy wpływ na koszt obliczeń.

Metoda CC dla większości przybliżonych wariantów zachowuje cechę wymiarowej ekstensywności, nie jest jednak metodą wariacyjną. Poniżej zostaną kolejną opisane niektóre z wariantów jednoreferencyjnej metody CC, które zostały użyte w niniejszej pracy.

2.4.1.1. Wariant CCSD

Pierwszym z rozważanych w niniejszej pracy wariantów przybliżonych jest metoda sprzężonych klasterów uwzględniająca wzbudzenia pojedyncze i podwójne (*ang. Coupled Cluster with Singles and Doubles* – CCSD) [89]. Zgodnie z nazwą, operator $\hat{T}$ w metodzie CCSD zdefiniowany jest jako:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 = \sum_i t_i^a \hat{a}^\dagger \hat{i} + \frac{1}{4} \sum_{i,j} t_{ij}^{ab} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{i}. \quad (55)$$

Możemy również *explicite* zdefiniować odpowiednie równania na amplitudy klasterowe:

$$\langle \Phi_i^a | (\hat{H}_N (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2} + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^3}{6}))_c | \Phi_0 \rangle = 0, \quad (56)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | (\hat{H}_N (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2} + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_2^2}{2} + \frac{\hat{T}_1^3}{6} + \frac{\hat{T}_1^2 \hat{T}_2}{2} + \frac{\hat{T}_1^4}{24}))_c | \Phi_0 \rangle = 0. \quad (57)$$

Dla wariantu CCSD rząd procedury obliczeniowej to $O(n_o^2 n_v^4)$.

2.4.1.2. Wariant CCSDT

Wariant CCSD możemy rozszerzyć o wzbudzenia potrójne i uzyskujemy wtedy metodę sprzężonych klasterów uwzględniającą wzbudzenia pojedyncze, podwójne i

potrójne (*ang. Coupled Cluster with Singles, Doubles and Triples – CCSDT*) [90, 91]. Otrzymujemy następujący operator $\hat{T}$:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 = \sum_i^a t_i^a \hat{a}^\dagger \hat{i} + \frac{1}{4} \sum_{i,j}^{a,b} t_{ij}^{ab} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{i} + \frac{1}{36} \sum_{i,j,k}^{a,b,c} t_{ijk}^{abc} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{c}^\dagger \hat{k} \hat{j} \hat{i}. \quad (58)$$

A także trzy równania na amplitudy klasterowe:

$$\langle \Phi_i^a | (\hat{H}_N (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \frac{\hat{T}_1^2}{2} + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^3}{6}))_c | \Phi_0 \rangle = 0, \quad (59)$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | (\hat{H}_N (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \frac{\hat{T}_1^2}{2} + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \hat{T}_1 \hat{T}_3 + \frac{\hat{T}_2^2}{2} + \frac{\hat{T}_1^3}{6} + \frac{\hat{T}_1^2 \hat{T}_2}{2} + \frac{\hat{T}_1^4}{24}))_c | \Phi_0 \rangle = 0, \quad (60)$$

$$\langle \Phi_{ijk}^{abc} | (\hat{H}_N (\hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \hat{T}_1 \hat{T}_3 + \frac{\hat{T}_2^2}{2} + \hat{T}_2 \hat{T}_3 + \frac{\hat{T}_1^2 \hat{T}_2}{2} + \frac{\hat{T}_1^2 \hat{T}_3}{2} + \frac{\hat{T}_1 \hat{T}_2^2}{2} + \frac{\hat{T}_1^3 \hat{T}_2}{6}))_c | \Phi_0 \rangle = 0. \quad (61)$$

Skalowanie metody CCSDT jest już zauważalnie wysokie i wynosi $O(n_o^3 n_v^5)$.

2.4.1.3. Wariant CCSDT-1

Ze względu na wysokie skalowanie metody CCSDT, w chemii kwantowej zaimplementowano warianty metody CC, które w przybliżonym stopniu uwzględniają wzbudzenia potrójne i posiadają niższy rząd procedury obliczeniowej. Jednym z takich wariantów jest CCSDT-1 [92, 93].

Aby zdefiniować ten wariant, musimy najpierw zapisać Równanie (53) w innej formie:

$$(\epsilon_i + \epsilon_j + \dots - \epsilon_a - \epsilon_b - \dots) t_{ij\dots}^{ab\dots} = \langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | (\hat{V}_N e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle)_c, \quad (62)$$

gdzie ϵ – energie orbitalne, $\hat{V}_N$ – operator zaburzenia w porządku normalnym.

Wprowadzony tutaj operator zaburzenia w porządku normalnym należy wyjaśnić jako:

$$\hat{V}_N = \frac{1}{4} \sum_{r,s,t,u}^n \langle \phi_r \phi_s | \phi_t \phi_u \rangle \{ \hat{r}^\dagger \hat{s}^\dagger \hat{u} \hat{t} \}, \quad (63)$$

gdzie $\langle \phi_r \phi_s | \phi_t \phi_u \rangle = \langle \phi_r \phi_s | \frac{1}{r_{12}} | \phi_t \phi_u \rangle - \langle \phi_r \phi_s | \frac{1}{r_{12}} | \phi_u \phi_t \rangle$ to antysymetryzowana całka dwuelektronowa po orbitalach molekularnych ϕ , $\{ \}$ to zapis operatorów w porządku normalnym.

Teraz można przedstawić równania na amplitudy:

$$(\epsilon_i - \epsilon_a) t_i^a = \langle \Phi_i^a | (\hat{V}_N e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3})_c | \Phi_0 \rangle, \quad (64)$$

$$(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b) t_{ij}^{ab} = \langle \Phi_{ij}^{ab} | (\hat{V}_N e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3})_c | \Phi_0 \rangle, \quad (65)$$

$$(\epsilon_i + \epsilon_j + \epsilon_k - \epsilon_a - \epsilon_b - \epsilon_c) t_{ijk}^{abc} = \langle \Phi_{ijk}^{abc} | (\hat{V}_N \hat{T}_2)_c | \Phi_0 \rangle. \quad (66)$$

W metodzie CCSDT-1 równania na amplitudy $\hat{T}_1$ i $\hat{T}_2$ są tożsame z pełnym wariantem CCSDT, ale w równaniu na amplitudy wzbudzeń potrójnych występuje tylko jeden wyraz – $\hat{T}_2$. Ponadto amplitudy operatora $\hat{T}_3$ są funkcją amplitud $\hat{T}_1$ i $\hat{T}_2$, ale nie amplitud $\hat{T}_3$. Rząd procedury obliczeniowej w tej metodzie to $O(n_o^3 n_v^4)$.

2.4.1.4. Warianc CCSDT-3

Kolejnym modelem przybliżonym, który uwzględnia wzbudzenia potrójne w przybliżony sposób, ale o niższym skalowaniu, jest CCSDT-3 [94]. Równania na amplitudy prezentują się następująco:

$$(\epsilon_i - \epsilon_a)t_i^a = \langle \Phi_i^a | (\hat{V}_N e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3})_c | \Phi_0 \rangle, \quad (67)$$

$$(\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b)t_{ij}^{ab} = \langle \Phi_{ij}^{ab} | (\hat{V}_N e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3})_c | \Phi_0 \rangle, \quad (68)$$

$$(\epsilon_i + \epsilon_j + \epsilon_k - \epsilon_a - \epsilon_b - \epsilon_c)t_{ijk}^{abc} = \langle \Phi_{ijk}^{abc} | (\hat{V}_N e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2})_c | \Phi_0 \rangle. \quad (69)$$

A więc dwa pierwsze równania są identyczne jak w modelu CCSDT-1, a równanie na $\hat{T}_3$ uwzględnia wszystkie wyrazy niezawierające operatora $\hat{T}_3$. Skalowanie w wariancie CCSDT-3 jest równe $O(n_o^3 n_v^4)$.

2.4.1.5. Warianc CCSD(T)

Ostatnim prezentowanym tu wariantem jednoreferencyjnej metody CC jest tzw. wariant nieiteracyjny CCSD(T) *ang. Coupled Cluster with Singles, Doubles and non-iterative Triples* [95]. W tym modelu iteracyjnie rozwiązuje się tylko równania na amplitudy $\hat{T}_1$ i $\hat{T}_2$ (identycznie jak dla CCSD), a następnie na ich podstawie w jednym kroku bez uzbieźniania konstruuje się wkład do energii pochodzący od operatora $\hat{T}_3$. Wyrażenie na amplitudy t_{ijk}^{abc} jest identyczne jak w wariancie CCSDT-1:

$$(\epsilon_i + \epsilon_j + \epsilon_k - \epsilon_a - \epsilon_b - \epsilon_c)t_{ijk}^{abc} = \langle \Phi_{ijk}^{abc} | (\hat{V}_N \hat{T}_2)_c | \Phi_0 \rangle. \quad (70)$$

Ostatecznie obliczamy wkład do energii korelacji $\Delta E(\hat{T}_3)$ zgodnie z poniższym wyrażeniem:

$$\Delta E(\hat{T}_3) = \langle \Phi_0 | \hat{T}_1^\dagger \hat{V}_N \hat{T}_3 | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{T}_2^\dagger \hat{V}_N \hat{T}_3 | \Phi_0 \rangle, \quad (71)$$

gdzie $\hat{T}_1^\dagger$ i $\hat{T}_2^\dagger$ – operatory zawierające wcześniej uzbieźnione amplitudy.

A także energię korelacji w wariancie CCSD(T) $\Delta E_{CCSD(T)}$, jako sumę:

$$\Delta E_{CCSD(T)} = \Delta E_{CCSD} + \Delta E(\hat{T}_3). \quad (72)$$

Metoda CCSD(T) często nazywana jest „złotym standardem” ze względu na korzystny kompromis pomiędzy czasem obliczeń a poprawnie odtwarzaną energią korelacji dzięki uwzględnieniu wzbudzeń potrójnych [31, 83]. Rząd procedury obliczeniowej to $O(n_o^2 n_v^4)$ dla iteracji CCSD oraz $O(n_o^3 n_v^4)$ dla pojedynczego obliczenia amplitud $\hat{T}_3$.

2.5. Wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów (MRCC)

Omówiona w poprzednich podrozdziałach jednoreferencyjna metoda sprzężonych klasterów ma wiele zastosowań, jednak posiada też swoje ograniczenia. Wynikają one z faktu, że opis niektórych szczególnych układów lub zjawisk nie może być poprawnie dokonany przy użyciu pojedynczego wyznacznika Slatera. Przykładami takich zagadnień są badania niektórych układów otwartopowłokowych i stanów wzbudzonych, obliczenia prowadzone dla związków

kompleksowych metali przejściowych czy opis procesu dysocjacji homolitycznej, omawiany właśnie w niniejszej rozprawie. Takie układy nazywamy quasi-zdegenerowanymi. Powstała więc konieczność stworzenia takiego wariantu metody CC, która mogłaby w obliczeniach brać pod uwagę większą liczbę wyznaczników Slatera – jest to wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów (*ang. multireference coupled cluster* – MRCC) [31, 81, 96, 97]. MRCC nie jest jednak pojedynczą metodą, a zbiorem różnych strategii obliczeniowych i sposobów ich implementacji, które łączy formalizm opisany w tym podrozdziale. Wyróżniamy dwie główne gałęzie rozwoju metod MRCC:

- Metoda MRCC w ujęciu przestrzeni Hilberta (*ang. Hilbert space MRCC* – HS-MRCC), inaczej nazywana metodą MRCC uniwersalną względem stanu (*ang. state-universal MRCC*),
- Metoda MRCC w ujęciu przestrzeni Focka (*ang. Fock space MRCC* – FS-MRCC), inaczej nazywana metodą MRCC uniwersalną walencyjnie (*ang. valence-universal MRCC*).

Metoda FS-MRCC była szeroko stosowana w niniejszej pracy, zostanie więc omówiona w kolejnych podrozdziałach, a do omówienia formalizmu metody HS-MRCC autor niniejszej rozprawy odsyła do publikacji [81, 98, 99].

Teraz zdefiniowane zostaną podstawowe wielkości i równania stosowane w metodach MRCC. W formalizmie MRCC cała przestrzeń konfiguracyjna $\mathbb{M}$ podzielona jest na przestrzeń modelową $\mathbb{M}_0$, posiadającą m_0 wymiarów oraz na przestrzeń do niej ortogonalną $\mathbb{M}_\perp$. Definiujemy również operator rzutowania $\hat{P}$:

$$\hat{P} = \sum_{i=0}^{m_0-1} |\Phi_i\rangle \langle \Phi_i| \quad (73)$$

oraz operator dopełnienia $\hat{Q}$ do przestrzeni ortogonalnej $\mathbb{M}_\perp$:

$$\hat{Q} = \hat{I} - \hat{P}, \quad (74)$$

gdzie $\hat{I}$ – operator tożsamościowy.

Operator $\hat{P}$ działając na dokładną funkcję falową $|\Psi_k\rangle$, generuje funkcję modelową $|\Psi_k^0\rangle$:

$$\hat{P} |\Psi_k\rangle = |\Psi_k^0\rangle, \quad (75)$$

gdzie k w indeksie dolnym wskazuje rozpatrywany k -ty stan własny, a $|\Psi_k^0\rangle = \sum_{i=0}^{m_0-1} c_{ik} |\Phi_i\rangle$ to funkcja modelowa, będąca liniową kombinacją funkcji wyznacznikowych $|\Phi_i\rangle$ o współczynnikach c_{ik} .

Istnieje również operator falowy $\hat{\Omega}$, który pozwala na otrzymanie dokładnej funkcji falowej $|\Psi_k\rangle$, poprzez działanie na funkcję modelową $|\Psi_k^0\rangle$:

$$\hat{\Omega} |\Psi_k^0\rangle = \hat{\Omega} |\Psi_k\rangle = |\Psi_k\rangle, \quad (76)$$

gdzie operator falowy $\hat{\Omega}$ jest unormowany pośrednio, a więc $\hat{P}\hat{\Omega} = \hat{P}$.

W wieloreferencyjnej metodzie CC hamiltonian zapisany w porządku normalnym $\hat{H}_N$ (por. Równanie (48)) zastąpiony zostaje hamiltonianem efektywnym $\hat{H}_{eff}$, który definiujemy jako:

$$\hat{H}_{eff} = \hat{P}\hat{H}_N\hat{\Omega}\hat{P}. \quad (77)$$

A więc równanie Schrödingera przyjmuje postać:

$$\hat{H}_{eff} |\Psi_k^0\rangle = E_k |\Psi_k^0\rangle. \quad (78)$$

Ostatecznie możemy zdefiniować kluczowe równanie dla rodziny metod MRCC, tzw. równanie Blocha [100–102]:

$$\hat{H}_N\hat{\Omega}\hat{P} = \hat{\Omega}\hat{H}_{eff}\hat{P}. \quad (79)$$

Równanie Blocha jest całkowicie równoważne równaniu Schrödingera dla rozpatrywanych stanów [103].

Korzystając z metod MRCC musimy więc zdecydować się na odpowiedni wybór przestrzeni modelowej $\mathbb{M}_0$, aby na jej podstawie skonstruować operator falowy $\hat{\Omega}$, rozwiązać Równanie (79) i otrzymać hamiltonian efektywny $\hat{H}_{eff}$ oraz energię badanego układu. Kluczową różnicą między metodami HS-MRCC i FS-MRCC jest inna definicja operatora falowego $\hat{\Omega}$. W kolejnym podrozdziale przejdziemy do omówienia formalizmu metody FS-MRCC.

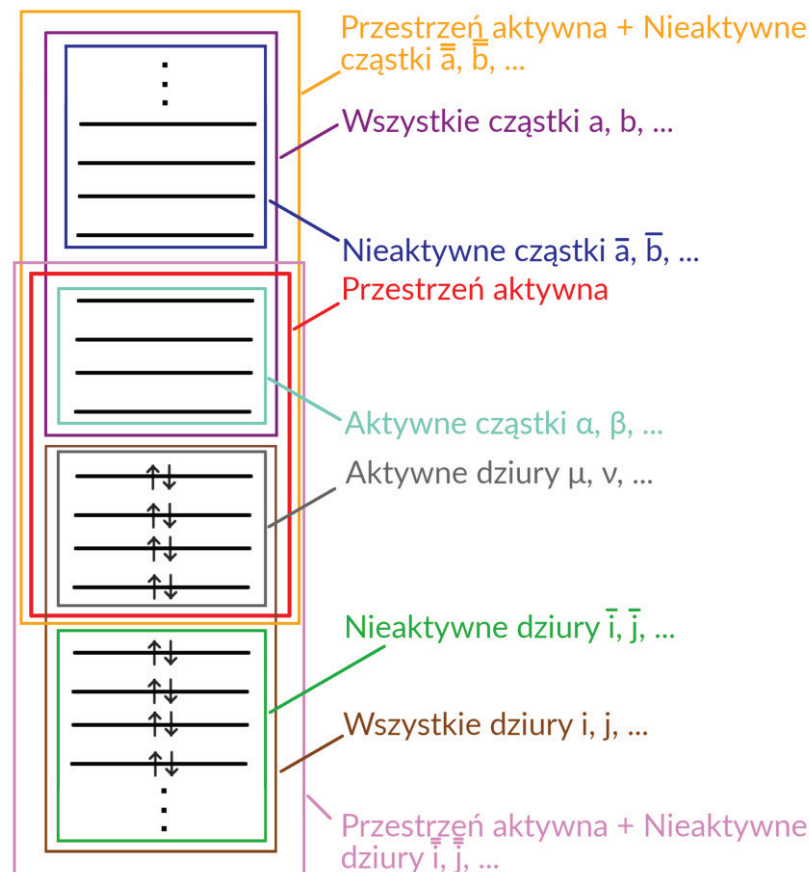
2.5.1. MRCC w ujęciu przestrzeni Focka (FS)

Początek rozwoju metody FS-MRCC przypada na lata 70. i 80. XX wieku i głównie była ona stosowana do badania układów otwartopowłokowych [104–116]. Z czasem pojawiło się wiele kierunków rozwoju FS-MRCC, w tym: implementacja Stolarczyka i Monkhorsta [117–122], różne implementacje Mukherjee’ego, Pała i in. [108, 123–137], relatywistyczny wariant Kaldora, Eliava i in. [138–145], a także strategia oparta na hamiltonianie pośrednim opracowana przez Meissnera [146–151] oraz aktywnie rozwijana przez Musiał i in. [32, 33, 152–158]. To właśnie ten ostatni wariant jest stosowany w niniejszej rozprawie, dlatego jego formalizm zostanie tu szerzej opisany. Obecnie metoda FS-MRCC ma wiele różnorodnych zastosowań; w ostatniej dekadzie różne grupy badawcze przeprowadziły szereg badań przy jej użyciu, w tym: precyzyjne badania własności elektrycznych i magnetycznych [159, 160], wyznaczanie potencjałów jonizacji i innych własności lekkich cząsteczek [161–163], analiza efektów relatywistycznych dla różnych atomów i molekuł [164–177], optymalizacja funkcjonałów DFT przy pomocy wyników osiągniętych FS-MRCC [178], badanie własności superciężkich atomów i ich związków, takich jak *Lr*, *Rf*, *Cn*, *Fl*, *Og* [179–182], badania nad fundamentalną fizyką, taką jak łamanie symetrii $\mathcal{P}, \mathcal{T}$ [183, 184], a także wyznaczanie krzywych energii potencjalnej i stałych spektroskopowych dla stanu podstawowego i stanów wzbudzonych dimerów metali 1. i 2. grupy układu okresowego lub wodorków tych metali [43, 185–189]. Do tych badań należą również publikacje z udziałem autora niniejszej rozprawy doktorskiej, w których otrzymano krzywe energii potencjalnej i stałe spektroskopowe stanu podstawowego i stanów wzbudzonych dla układów *LiRb*⁺ [190], *LiRb* [191], *LiMg*⁺ [192], *NaMg*⁺ [193].

Aby przejść do opisu metody FS-MRCC, na początek konieczne jest zdefiniowanie przestrzeni Focka $\mathbb{F}$. Jest ona sumą prostą wielu przestrzeni Hilberta $\mathbb{H}$ o różnej liczbie cząstek N [97, 194–196]:

$$\mathbb{F} = \cup_N \mathbb{H}(N). \quad (80)$$

Z powyższej definicji wynika, że zastosowanie przestrzeni Focka do opisu układu badanego przy użyciu metody MRCC pozwala na jednoczesne rozpatrywanie stanów elektronowych o różnej liczbie elektronów, tj. stanu podstawowego, stanów zjonizowanych dodatnio lub ujemnie czy stanów wzbudzonych. Wynika to z faktu, że przestrzeń Focka jest rozpinana przez funkcję referencyjną (nazywaną tutaj próżnią Fermiego) Φ_0 oraz przez zbiór odpowiednich wyznaczników, w których elektrony znajdują się na poziomach aktywnych. Wprowadźmy teraz oznaczenia poziomów elektronowych zdefiniowane w formie graficznej na Rys. 1, do których będziemy się odnosić również w dalszej części niniejszej pracy.



Rysunek 1: Definicja poziomów elektronowych i ich symboli.

A zatem wspomniane wyznaczniki, w których elektrony są usuwane lub/i dodawane, zapisujemy jako: Φ_μ , Φ^α , $\Phi_{\mu\nu}$, $\Phi^{\alpha\beta}$, Φ_μ^α , itd... Taka definicja pozwala mówić o odpowiednich sektorach przestrzeni Focka, tj.:

- Sektor zerowalencyjny, zawierający:

- Sektor $(0, 0)$ – odpowiadający funkcji referencyjnej Φ_0 , czyli stan podstawowy;
- Sektory jednowalencyjne, zawierające:
 - Sektor $(0, 1)$ – odpowiadający funkcjom z jedną dziurą walencyjną Φ_μ , czyli stan układu z jednym usuniętym elektronem z poziomu μ ;
 - Sektor $(1, 0)$ – odpowiadający funkcjom z jedną cząstką walencyjną Φ^α , czyli stan układu z jednym dołączonym elektronem na poziomie α ;
- Sektory dwuwalencyjne, zawierające:
 - Sektor $(0, 2)$ – odpowiadający funkcjom z dwiema dziurami walencyjnymi $\Phi_{\mu\nu}$, stan układu z dwoma usuniętymi elektronami z poziomów μ oraz ν ;
 - Sektor $(2, 0)$ – odpowiadający funkcjom z dwiema cząstkami walencyjnymi $\Phi^{\alpha\beta}$, czyli stan układu z dwoma dołączonymi elektronami na poziomach α oraz β ;
 - Sektor $(1, 1)$ – odpowiadający funkcjom z jedną dziurą walencyjną oraz jedną cząstką walencyjną Φ_μ^α , czyli stan wzbudzony z przeniesieniem elektronu z poziomu μ na poziom α ;
- Oraz wyższe sektory...

A zatem z każdego sektora n -walencyjnego możemy wyodrębnić sektory k -cząstkowe i l -dziurowe, gdzie spełniona jest zależność $k + l = n$. Należy podkreślić, że sektorowa budowa przestrzeni Focka jest kluczowa, aby badać stany zjonizowane i wzbudzone przy pomocy metody FS-MRCC.

Operator falowy $\hat{\Omega}$ w FS-MRCC przedstawia się następująco:

$$\hat{\Omega} = \{e^{\hat{S}}\}\hat{P}, \quad (81)$$

gdzie $\hat{S}$ – operator wzbudzeń i/lub jonizacji.

W powyższym równaniu operator falowy $\hat{\Omega}$ jest niezmienny dla całej przestrzeni modelowej $\mathbb{M}_0$, stąd nazwa „metoda MRCC uniwersalna walencyjnie”. Podobnie jak w jednoreferencyjnej metodzie CC, mamy do czynienia z eksponencjalną postacią operatora falowego (por. Równanie (41)). Operator $\hat{S}$ stanowi sumę operatorów odpowiadającą wzbudzeniom n -krotnym:

$$\hat{S} = \sum_{n=1}^N \hat{S}_n = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \dots + \hat{S}_N. \quad (82)$$

Operator $\hat{S}_n$ możemy zapisać z użyciem formalizmu drugiej kwantyzacji:

$$\hat{S}_n = \frac{1}{(n!)^2} \sum'_{\substack{\bar{i}, \bar{j}, \dots \\ \bar{a}, \bar{b}, \dots}} s_{\bar{i}\bar{j}\dots}^{\bar{a}\bar{b}\dots} \{\hat{\bar{a}}^\dagger \hat{\bar{b}}^\dagger \dots \hat{\bar{j}}\hat{\bar{i}}\}, \quad (83)$$

gdzie $s_{\bar{i}\bar{j}\dots}^{\bar{a}\bar{b}\dots}$ – amplitudy klasterowe, a znak ' oznacza, że wykluczamy wzbudzenia wewnątrz przestrzeni modelowej.

Spróbujemy przykładowo rozpisać powyższą sumę dla operatora $\hat{S}_2$:

$$\begin{aligned} \hat{S}_2 &= \frac{1}{4} \sum'_{\substack{\bar{i}, \bar{j} \\ \bar{a}, \bar{b}}} s_{\bar{i}\bar{j}}^{\bar{a}\bar{b}} \{\hat{\bar{a}}^\dagger \hat{\bar{b}}^\dagger \hat{\bar{j}}\hat{\bar{i}}\} = \hat{S}_2^{(0,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(0,1)} + \hat{S}_2^{(2,0)} + \hat{S}_2^{(0,2)} + \hat{S}_2^{(1,1)} = \\ &= \frac{1}{4} \sum_{\substack{i,j \\ a,b}} s_{ij}^{ab} \{\hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j}\hat{i}\} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha,j \\ a,b}} s_{\alpha j}^{ab} \{\hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j}\hat{\alpha}\} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ \mu,b}} s_{ij}^{\mu b} \{\hat{\mu}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j}\hat{i}\} + \\ &+ \frac{1}{4} \sum'_{\substack{\alpha,\beta \\ a,b}} s_{\alpha\beta}^{ab} \{\hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{\beta}\hat{\alpha}\} + \frac{1}{4} \sum'_{\substack{i,j \\ \mu,\nu}} s_{ij}^{\mu\nu} \{\hat{\mu}^\dagger \hat{\nu}^\dagger \hat{j}\hat{i}\} + \sum'_{\substack{\alpha,j \\ \mu,b}} s_{\alpha j}^{\mu b} \{\hat{\mu}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j}\hat{\alpha}\}. \quad (84) \end{aligned}$$

Warto zauważyć, że operator $\hat{S}_2^{(0,0)}$ jest równy operatorowi $\hat{T}_2$ (por. Równanie (43)). Natomiast w ogólności możemy zapisać:

$$\hat{S}^{(k,l)} = \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l \hat{S}^{(i,j)}. \quad (85)$$

Widzimy tutaj strukturę hierarchiczną – operator $\hat{S}^{(k,l)}$ zawiera w sobie operatory dla niższych sektorów przestrzeni modelowej.

Operator rzutowania $\hat{P}$ również możemy zapisać jako sumę operatorów, definiujących odpowiednie sektory przestrzeni modelowej:

$$\begin{aligned} \hat{P} &= \hat{P}^{(0,0)} + \hat{P}^{(1,0)} + \hat{P}^{(0,1)} + \hat{P}^{(2,0)} + \hat{P}^{(0,2)} + \hat{P}^{(1,1)} + \dots = \\ &= |\Phi_0\rangle \langle \Phi_0| + \sum_{\alpha} |\Phi^{\alpha}\rangle \langle \Phi^{\alpha}| + \sum_{\mu} |\Phi_{\mu}\rangle \langle \Phi_{\mu}| + \\ &+ \sum_{\alpha\beta} |\Phi^{\alpha\beta}\rangle \langle \Phi^{\alpha\beta}| + \sum_{\mu\nu} |\Phi_{\mu\nu}\rangle \langle \Phi_{\mu\nu}| + \sum_{\mu} |\Phi_{\mu}^{\alpha}\rangle \langle \Phi_{\mu}^{\alpha}| + \dots \quad (86) \end{aligned}$$

Co istotne, występuje następująca zależność, kiedy operator $\hat{S}$ dla danego sektora działa na operator $\hat{P}$ z innego sektora:

$$\begin{aligned} \hat{S}^{(k,l)} \hat{P}^{(i,j)} &= 0, & \text{dla } i < k \text{ lub } j < l, \\ \hat{S}^{(i,j)} \hat{P}^{(k,l)} &\neq 0, & \text{dla } i \leq k \text{ oraz } j \leq l. \end{aligned} \quad (87)$$

Równanie Blocha (tj. Równanie (79)) w formalizmie przestrzeni Focka przedstawia się następująco:

$$\hat{H}_N \{e^{\hat{\hat{S}}^{(k,l)}}\} \hat{P}^{(k,l)} = \{e^{\hat{\hat{S}}^{(k,l)}}\} \hat{H}_{eff}^{(k,l)} \hat{P}^{(k,l)}. \quad (88)$$

Wspomniano już w przykładzie zaprezentowanym w Równaniu (84), że operator $\hat{S}_2^{(0,0)}$ jest równy operatorowi $\hat{T}_2$, a zatem możemy zapisać:

$$\hat{\hat{S}} = \hat{S}^{(0,0)} + \hat{\hat{S}} = \hat{T} + \hat{\hat{S}}, \quad (89)$$

gdzie $\hat{\hat{S}}$ oznacza operator $\hat{S}$ pozbawiony $\hat{T}$.

Co za tym idzie, operator falowy $\hat{\Omega}$ również może zostać przekształcony:

$$\hat{\Omega} = \{e^{(\hat{T}+\hat{\hat{S}})}\} \hat{P} = e^{\hat{T}} \{e^{\hat{\hat{S}}}\} \hat{P}. \quad (90)$$

Dzięki temu można zapisać Równanie Blocha dla sektora (k, l) , wprowadzone jako Równanie (79), w następujący sposób:

$$\hat{H}_N e^{\hat{T}} \{e^{\hat{\hat{S}}^{(k,l)}}\} \hat{P}^{(k,l)} = e^{\hat{T}} \{e^{\hat{\hat{S}}^{(k,l)}}\} \hat{H}_{eff}^{(k,l)} \hat{P}^{(k,l)}, \quad (91)$$

gdzie $\hat{H}_{eff}^{(k,l)}$ oznacza operator $\hat{H}_{eff}^{(k,l)}$ bez uwzględniania sektora $(0, 0)$.

Możemy teraz pomnożyć obustronnie przez $e^{-\hat{T}}$ i otrzymać hamiltonian transformowany przez podobieństwo $\hat{H}_N$, wprowadzony w Równaniu (49):

$$\hat{H}_N \{e^{\hat{\hat{S}}^{(k,l)}}\} \hat{P}^{(k,l)} = \{e^{\hat{\hat{S}}^{(k,l)}}\} \hat{H}_{eff}^{(k,l)} \hat{P}^{(k,l)}. \quad (92)$$

Aby otrzymać kluczowe równanie na amplitudy klasterowe, należy przeprowadzić rzutowanie Równania (92) na operator dopełnienia $\hat{Q}$ do przestrzeni ortogonalnej:

$$\hat{Q}^{(k,l)} \left(\hat{H}_N \{e^{\hat{\hat{S}}^{(k,l)}}\} \right)_c \hat{P}^{(k,l)} = \hat{Q}^{(k,l)} \left(\{e^{\hat{\hat{S}}^{(k,l)}}\} \hat{P}^{(k,l)} \hat{H}_{eff}^{(k,l)} \right)_c \hat{P}^{(k,l)}. \quad (93)$$

Równania na amplitudy klasterowe dla danego sektora rozwiązuje się iteracyjnie. Warto tu zwrócić uwagę na fakt, że w metodzie wieloreferencyjnej operator $\hat{\hat{S}}^{(k,l)}$ zawiera w sobie operatory dla niższych sektorów przestrzeni modelowej (zgodnie z Równaniem (85)). Zatem, aby otrzymać amplitudy klasterowe w wyższym sektorze, konieczna jest znajomość amplitud sektorów niższych, np. dla sektora $(2, 0)$, wcześniej wyznaczone muszą zostać amplitudy dla sektorów $(1, 0)$ oraz $(0, 0)$. Ta zasada nazywana jest warunkiem zanurzania podsystemu (*ang. Subsystem Embedding Condition* – SEC) i została szerzej opisana w publikacjach [112, 197]. Biorąc pod uwagę, że operator $\hat{S}^{(0,0)}$ jest równoważny z operatorem $\hat{T}$, możemy korzystać z wariantów jednoreferencyjnych, aby uzyskać amplitudy klasterowe dla sektora $(0, 0)$ (stanu podstawowego).

Dużym utrudnieniem w implementacji metody FS-MRCC jest tzw. problem stanów intruderowych [198, 199]. Tym pojęciem określa się problemy ze zbieżnością równań w metodach wieloreferencyjnych, które pojawiają się, kiedy wyznaczniki pochodzące z przestrzeni modelowej $\mathbb{M}_0$ mają energię bardzo bliską wyznacznikom pochodzącym z przestrzeni ortogonalnej $\mathbb{M}_\perp$. Pojawienie się stanów intruderowych jest trudne do przewidzenia, gdyż może zależeć od wybranej przestrzeni modelowej, geometrii układu czy bazy funkcyjnej. Problem stanów intruderowych rozwiązała implementacja metody FS-MRCC z użyciem

hamiltonianu pośredniego (*ang. intermediate hamiltonian* – IH), której zostanie poświęcony osobny podrozdział niniejszej pracy. Najpierw jednak omówione zostaną sektory (1, 0) i (2, 0) dla metody FS-MRCC, ponieważ w moich badaniach korzystano właśnie z tych sektorów przestrzeni Focka.

2.5.1.1. Sektor jednowalencyjny (1,0)

W niniejszej pracy przeprowadzono obliczenia z użyciem sektora (1, 0) w dwóch wariantach przybliżonych: CCSD oraz CCSDT [200]. Sektor (1, 0) odpowiada stanowi układu z jednym dołączonym elektronem na poziomie α , a zatem różnica w energiach wyznaczonych z użyciem sektorów (0, 0) oraz (1, 0) będzie odpowiadać wartości powinowactwa elektronowego (*ang. electron affinity* – EA). EA dla przykładowego układu AB definiujemy jako:

$$EA = E_{AB} - E_{AB^-}. \quad (94)$$

Operator $\hat{S}$ dla sektora (1, 0), zgodnie z Równaniem (82), definiujemy następująco:

$$\hat{S}^{(1,0)} = \hat{S}^{(1,0)} = \sum_{n=1}^N \hat{S}_n^{(1,0)} = \hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)} + \dots + \hat{S}_N^{(1,0)}. \quad (95)$$

Oznaczenie $\hat{S}$ zostało zamienione zgodnie z Równaniem (89) na $\hat{S}$, ponieważ w sektorze (1, 0) nie zawiera się dodatkowo żaden inny sektor, oprócz (0, 0). Dla FS-MRCCSD, czyli przybliżonego wariantu metody CC, możemy powyższe wyrażenie skrócić do:

$$\hat{S}^{(1,0)} = \hat{S}_{SD}^{(1,0)} = \hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)} = \sum_{\substack{\alpha \\ \bar{a}}} s_{\alpha}^{\bar{a}} \{\hat{a}^{\dagger} \hat{\alpha}\} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, j \\ a, b}} s_{\alpha j}^{ab} \{\hat{a}^{\dagger} \hat{b}^{\dagger} \hat{j} \hat{\alpha}\}. \quad (96)$$

Zaś dla FS-MRCCSDT uzyskamy:

$$\begin{aligned} \hat{S}^{(1,0)} = \hat{S}_{SDT}^{(1,0)} &= \hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)} + \hat{S}_3^{(1,0)} = \\ &= \sum_{\alpha} s_{\alpha}^a \{\hat{a}^{\dagger} \hat{\alpha}\} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, j \\ a, b}} s_{\alpha j}^{ab} \{\hat{a}^{\dagger} \hat{b}^{\dagger} \hat{j} \hat{\alpha}\} + \frac{1}{12} \sum_{\substack{\alpha, j, k \\ a, b, c}} s_{\alpha j k}^{abc} \{\hat{a}^{\dagger} \hat{b}^{\dagger} \hat{c}^{\dagger} \hat{k} \hat{j} \hat{\alpha}\}. \end{aligned} \quad (97)$$

Aby otrzymać wyrażenia na amplitudy dla wspomnianych modeli, należy przeprowadzić rzutowanie Równania (93) na konfiguracje $\langle \Phi_{\alpha}^{\bar{a}} |$ i $\langle \Phi_{\alpha j}^{ab} |$ oraz na $\langle \Phi_{\alpha j k}^{abc} |$ dla modelu ze wzbudzeniami potrójnymi, zarazem podstawiając powyższe równania na $\hat{S}^{(1,0)}$. Dla FS-MRCCSD wyrażenia na amplitudy przedstawiają się następująco:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{\alpha}^{\bar{a}} | \left(\hat{H}_N \{ e^{\hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)}} \} \right)_c | \Phi^{\alpha} \rangle &= \langle \Phi_{\alpha}^{\bar{a}} | \left(\{ e^{\hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)}} \} \hat{P}^{(1,0)} \hat{H}_{eff}^{(1,0)} \right)_c | \Phi^{\alpha} \rangle, \\ \langle \Phi_{\alpha j}^{ab} | \left(\hat{H}_N \{ e^{\hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)}} \} \right)_c | \Phi^{\alpha} \rangle &= \langle \Phi_{\alpha j}^{ab} | \left(\{ e^{\hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)}} \} \hat{P}^{(1,0)} \hat{H}_{eff}^{(1,0)} \right)_c | \Phi^{\alpha} \rangle. \end{aligned} \quad (98)$$

Natomiast dla FS-MRCCSDT:

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_{\alpha}^{\bar{a}} | \left(\hat{H}_N \{ e^{\hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)} + \hat{S}_3^{(1,0)}} \} \right)_c | \Phi^{\alpha} \rangle &= \langle \Phi_{\alpha}^{\bar{a}} | \left(\{ e^{\hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)} + \hat{S}_3^{(1,0)}} \} \hat{P}^{(1,0)} \hat{H}_{eff}^{(1,0)} \right)_c | \Phi^{\alpha} \rangle, \\
\langle \Phi_{\alpha j}^{ab} | \left(\hat{H}_N \{ e^{\hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)} + \hat{S}_3^{(1,0)}} \} \right)_c | \Phi^{\alpha} \rangle &= \langle \Phi_{\alpha j}^{ab} | \left(\{ e^{\hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)} + \hat{S}_3^{(1,0)}} \} \hat{P}^{(1,0)} \hat{H}_{eff}^{(1,0)} \right)_c | \Phi^{\alpha} \rangle, \\
\langle \Phi_{\alpha j k}^{abc} | \left(\hat{H}_N \{ e^{\hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)} + \hat{S}_3^{(1,0)}} \} \right)_c | \Phi^{\alpha} \rangle &= \langle \Phi_{\alpha j k}^{abc} | \left(\{ e^{\hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)} + \hat{S}_3^{(1,0)}} \} \hat{P}^{(1,0)} \hat{H}_{eff}^{(1,0)} \right)_c | \Phi^{\alpha} \rangle.
\end{aligned} \tag{99}$$

Zgodnie z Równaniem (77), operator $\hat{H}_{eff}^{(1,0)}$ wyraża się w następujący sposób, kolejno dla modeli FS-MRCCSD i FS-MRCCSDT:

$$\hat{H}_{eff}^{(1,0)} = \hat{P}^{(1,0)} \left(\hat{H}_N \{ e^{\hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)}} \} \right)_c \hat{P}^{(1,0)}, \tag{100}$$

$$\hat{H}_{eff}^{(1,0)} = \hat{P}^{(1,0)} \left(\hat{H}_N \{ e^{\hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)} + \hat{S}_3^{(1,0)}} \} \right)_c \hat{P}^{(1,0)}. \tag{101}$$

Wartości energii otrzymane z użyciem FS-MRCC w sektorze (1,0) są identyczne z wynikami otrzymanymi powszechnie znaną metodą równań ruchu sprzężonych klasterów dla powinowactwa elektronowego (*ang. Excitation Energy Equation of Motion Coupled Cluster* – EA-EOM-CC) [130, 200, 201]. W praktyce częściej stosowana jest właśnie metoda EA-EOM-CC w zastępstwie FS-MRCC(1,0), ponieważ jest ona łatwiejsza w implementacji. Pomimo iż obie metody skutkują otrzymaniem innych wektorów własnych, to są one powiązane i możliwe jest odpowiednie przekształcenie, aby uzyskać amplitudy konieczne w dalszych obliczeniach dla sektora (2,0) [32, 147].

2.5.1.2. Sektor dwuwalencyjny (2,0)

W niniejszej pracy przeprowadzono obliczenia z użyciem sektora (2,0) w wariacie przybliżonym CCSD [32]. Sektor (2,0) odpowiada stanowi układu z dwoma dołączonymi elektronami na poziomach α i β , więc różnica w energiach wyznaczonych z użyciem sektorów (0,0) i (2,0) odpowiada wartości podwójnego powinowactwa elektronowego (*ang. double electron affinity* – DEA). DEA dla układu AB definiujemy jako:

$$DEA = E_{AB} - E_{AB^{2-}}. \tag{102}$$

Operator $\hat{S}$ dla sektora (2,0) definiujemy następująco:

$$\begin{aligned}
\hat{S}^{(2,0)} &= \hat{S}^{(1,0)} + \hat{S}^{(2,0)} = \sum_{n=1}^N \hat{S}_n^{(1,0)} + \sum_{n=2}^N \hat{S}_n^{(2,0)} = \\
&= \hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)} + \dots + \hat{S}_N^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(2,0)} + \dots + \hat{S}_N^{(2,0)}, \tag{103}
\end{aligned}$$

jednak dla modelu FS-MRCCSD wyrażenie to skraca się do:

$$\begin{aligned}
\hat{S}_{SD}^{(2,0)} &= \hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(2,0)} = \\
&= \sum_{\substack{\alpha \\ \bar{a}}} s_{\alpha}^{\bar{a}} \{ \hat{a}^{\dagger} \hat{\alpha} \} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, j \\ a, b}} s_{\alpha j}^{ab} \{ \hat{a}^{\dagger} \hat{b}^{\dagger} j \hat{\alpha} \} + \frac{1}{4} \sum'_{\substack{\alpha, \beta \\ a, b}} s_{\alpha \beta}^{ab} \{ \hat{a}^{\dagger} \hat{b}^{\dagger} \beta \hat{\alpha} \}. \tag{104}
\end{aligned}$$

Amplitudy z sektora (1,0) zostały już wcześniej wyznaczone. Zatem naszym celem będą wyłącznie amplitudy dla sektora (2,0), które otrzymamy poprzez rzutowanie na konfiguracje $\langle \Phi_{\alpha\beta}^{ab} |$:

$$\langle \Phi_{\alpha\beta}^{ab} | \left(\hat{H}_N \{ e^{\hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(2,0)}} \} \right)_c | \Phi^{\alpha\beta} \rangle = \langle \Phi_{\alpha\beta}^{ab} | \left(\{ e^{\hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(2,0)}} \} \hat{P}^{(2,0)} \hat{H}_{eff}^{(2,0)} \right)_c | \Phi^{\alpha\beta} \rangle, \quad (105)$$

gdzie $\hat{H}_{eff}^{(2,0)} = \hat{H}_{eff}^{(1,0)} + \hat{H}_{eff}^{(2,0)}$.

Operator $\hat{H}_{eff}^{(1,0)}$ jest już znany z Równania (100), natomiast operator $\hat{H}_{eff}^{(2,0)}$ to:

$$\hat{H}_{eff}^{(2,0)} = \hat{P}^{(2,0)} \left(\hat{H}_N \{ e^{\hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(2,0)}} \} \right)_c \hat{P}^{(2,0)}. \quad (106)$$

Przejdźmy teraz do omówienia alternatywnego sformułowania metody FS-MRCC z użyciem hamiltonianu pośredniego (IH).

2.5.1.3. Metoda FS-CC w ujęciu hamiltonianu pośredniego (IH-FS-CC)

W podrozdziale poświęconym metodzie MRCC w ujęciu przestrzeni Focka omówiono już problem stanów intruderowych. Aby go wyeliminować, konieczne było znalezienie takiego sformułowania metody FS-MRCC, w której nie będą występować problemy ze zbieżnością równań spowodowane bliskością energii wyznaczników z przestrzeni modelowej oraz ortogonalnej. Poniżej zaprezentowana i omówiona zostanie wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów w ujęciu przestrzeni Focka z użyciem hamiltonianu pośredniego (*ang. Intermediate Hamiltonian Fock Space Multireference Coupled Cluster* – IH-FS-CC). Idea hamiltonianu pośredniego powstała pierwotnie w pracy Malrieu [202]. Strategia ta została wykorzystana w kilku implementacjach, w tym w pracach Mukherjee’ego i in. [203, 204], Kocha [205] oraz Kaldora i in. [206, 207]. Kluczowe było jednak sformułowanie opracowane przez Meissnera [146–151], które aktywnie rozwijane jest przez Musiał i in. [32, 33, 152–158], gdyż wyeliminowało ono problem stanów intruderowych i właśnie z niego korzystano w moich badaniach.

Metoda IH-FS-CC opiera się na następującej strategii: prócz przestrzeni modelowej $\mathbb{M}_0$ oraz przestrzeni ortogonalnej $\mathbb{M}_\perp$, wprowadzamy podprzestrzeń pośrednią $\mathbb{M}_{I\perp}$ wraz z odpowiednim operatorem rzutowania $\hat{P}_{I\perp}$. Podprzestrzeń pośrednia stanowi część przestrzeni ortogonalnej, a więc:

$$\mathbb{M}_{I\perp} \subseteq \mathbb{M}_\perp. \quad (107)$$

Definiujemy również kluczową dla naszych rozważań przestrzeń pośrednią $\mathbb{M}_I$, jako sumę prostą przestrzeni modelowej i podprzestrzeni pośredniej:

$$\mathbb{M}_I = \mathbb{M}_0 \oplus \mathbb{M}_{I\perp}. \quad (108)$$

Operator rzutowania na przestrzeń pośrednią $\hat{P}_I$ również stanowi sumę operatorów:

$$\hat{P}_I = \hat{P} + \hat{P}_{I\perp}. \quad (109)$$

Tak zdefiniowana przestrzeń pośrednia stanowi bufor między przestrzenią modelową a ortogonalną, a zarazem pozwala na oddzielenie wyznaczników z

przestrzeni modelowej oraz ortogonalnej i dzięki temu eliminuje problem stanów intruderowych. Metoda IH-FS-CC stanowi alternatywę dla obliczeń z użyciem hamiltonianu efektywnego $\hat{H}_{eff}$. Formalizm IH-FS-CC możemy omówić kolejno dla sektora $(1, 0)$ oraz $(2, 0)$ przestrzeni Focka.

2.5.1.3.1. Sektor $(1, 0)$ w metodzie IH-FS-CC

Zacznijmy od zapisania równań na amplitudy dla wariantów FS-MRCCSD(1,0) oraz FS-MRCCSDT(1,0) (tzn. Równań (98) oraz (99)) [154, 200] w alternatywnej postaci:

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_{\alpha}^{\bar{a}} | \left(\hat{H}_N \{1 + \hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)}\} \right)_c | \Phi^{\alpha} \rangle &= \langle \Phi_{\alpha}^{\bar{a}} | \left(\{\hat{S}_1^{(1,0)}\} \hat{P}^{(1,0)} \hat{H}_{eff}^{(1,0)} \right)_c | \Phi^{\alpha} \rangle, \\
\langle \Phi_{\alpha j}^{ab} | \left(\hat{H}_N \{1 + \hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)}\} \right)_c | \Phi^{\alpha} \rangle &= \langle \Phi_{\alpha j}^{ab} | \left(\{\hat{S}_2^{(1,0)}\} \hat{P}^{(1,0)} \hat{H}_{eff}^{(1,0)} \right)_c | \Phi^{\alpha} \rangle, \\
\langle \Phi_{\alpha}^{\bar{a}} | \left(\hat{H}_N \{1 + \hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)} + \hat{S}_3^{(1,0)}\} \right)_c | \Phi^{\alpha} \rangle &= \langle \Phi_{\alpha}^{\bar{a}} | \left(\{\hat{S}_1^{(1,0)}\} \hat{P}^{(1,0)} \hat{H}_{eff}^{(1,0)} \right)_c | \Phi^{\alpha} \rangle, \\
\langle \Phi_{\alpha j}^{ab} | \left(\hat{H}_N \{1 + \hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)} + \hat{S}_3^{(1,0)}\} \right)_c | \Phi^{\alpha} \rangle &= \langle \Phi_{\alpha j}^{ab} | \left(\{\hat{S}_2^{(1,0)}\} \hat{P}^{(1,0)} \hat{H}_{eff}^{(1,0)} \right)_c | \Phi^{\alpha} \rangle, \\
\langle \Phi_{\alpha j k}^{abc} | \left(\hat{H}_N \{1 + \hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)} + \hat{S}_3^{(1,0)}\} \right)_c | \Phi^{\alpha} \rangle &= \langle \Phi_{\alpha j k}^{abc} | \left(\{\hat{S}_3^{(1,0)}\} \hat{P}^{(1,0)} \hat{H}_{eff}^{(1,0)} \right)_c | \Phi^{\alpha} \rangle.
\end{aligned} \tag{110}$$

Ta forma zapisu wynika z faktu, że w sektorze $(1, 0)$ jedynie składniki liniowe wchodzi do rozwinięcia czynnika eksponencjalnego. Jeżeli założymy, że:

$$\begin{aligned}
\{|\Phi_{\alpha(j)}^{a(b)}\rangle\} &= \{|\Phi_{\alpha}^a\rangle\} \cup \{|\Phi_{\alpha j}^{ab}\rangle\}, \\
\{|\Phi_{\alpha(jk)}^{a(bc)}\rangle\} &= \{|\Phi_{\alpha}^a\rangle\} \cup \{|\Phi_{\alpha j}^{ab}\rangle\} \cup \{|\Phi_{\alpha j k}^{abc}\rangle\},
\end{aligned} \tag{112}$$

to Równania (110) oraz (111) możemy zapisać krócej:

$$\langle \Phi_{\alpha(j)}^{a(b)} | \left(\hat{H}_N \{1 + \hat{S}_{SD}^{(1,0)}\} \right)_c | \Phi^{\alpha} \rangle = \langle \Phi_{\alpha(j)}^{a(b)} | \left(\{\hat{S}_{SD}^{(1,0)}\} \hat{P}^{(1,0)} \hat{H}_{eff}^{(1,0)} \right)_c | \Phi^{\alpha} \rangle, \tag{113}$$

$$\langle \Phi_{\alpha(jk)}^{a(bc)} | \left(\hat{H}_N \{1 + \hat{S}_{SDT}^{(1,0)}\} \right)_c | \Phi^{\alpha} \rangle = \langle \Phi_{\alpha(jk)}^{a(bc)} | \left(\{\hat{S}_{SDT}^{(1,0)}\} \hat{P}^{(1,0)} \hat{H}_{eff}^{(1,0)} \right)_c | \Phi^{\alpha} \rangle. \tag{114}$$

Zdefiniujmy operator rzutowania $\hat{P}_I^{(1,0)}$ dla wariantu przybliżonego IH-FS-CCSD(1,0):

$$\hat{P}_I^{(1,0)} = \sum_a |\Phi^a\rangle \langle \Phi^a| + \sum_{i, a, b} |\Phi_i^{ab}\rangle \langle \Phi_i^{ab}| \tag{115}$$

oraz dla wariantu IH-FS-CCSDT(1,0):

$$\hat{P}_I^{(1,0)} = \sum_a |\Phi^a\rangle \langle \Phi^a| + \sum_{i, a, b} |\Phi_i^{ab}\rangle \langle \Phi_i^{ab}| + \sum_{i, j, a, b, c} |\Phi_{ij}^{abc}\rangle \langle \Phi_{ij}^{abc}|. \tag{116}$$

Jak wspomniano, Równania (113) oraz (114) są równaniami liniowymi. Ponadto operator $\hat{S}^{(1,0)}$ stanowi wektor własny operatora $\hat{H}_N$, a więc możemy

zbudować macierz $\bar{\mathbf{H}}^{(1,0)}$ dla operatora $\hat{H}_N$ w podprzestrzeni funkcji z jednym dołączonym elektronem, tzn. $|\Phi^a\rangle$ i $|\Phi_i^{ab}\rangle$ dla IH-FS-CCSD(1,0) oraz dodatkowo w podprzestrzeni funkcji $|\Phi_{ij}^{abc}\rangle$ dla IH-FS-CCSDT(1,0):

$$\bar{\mathbf{H}}_{\text{IH-FS-CCSD}(1,0)}^{(1,0)} = \begin{bmatrix} \langle \Phi^a | \hat{H}_I^{(1,0)} | \Phi^b \rangle & \langle \Phi^a | \hat{H}_I^{(1,0)} | \Phi_i^{bc} \rangle \\ \langle \Phi_i^{ab} | \hat{H}_I^{(1,0)} | \Phi^c \rangle & \langle \Phi_i^{ab} | \hat{H}_I^{(1,0)} | \Phi_j^{cd} \rangle \end{bmatrix}, \quad (117)$$

$$\bar{\mathbf{H}}_{\text{IH-FS-CCSDT}(1,0)}^{(1,0)} = \begin{bmatrix} \langle \Phi^a | \hat{H}_I^{(1,0)} | \Phi^b \rangle & \langle \Phi^a | \hat{H}_I^{(1,0)} | \Phi_i^{bc} \rangle & \langle \Phi^a | \hat{H}_I^{(1,0)} | \Phi_{ij}^{bcd} \rangle \\ \langle \Phi_i^{ab} | \hat{H}_I^{(1,0)} | \Phi^c \rangle & \langle \Phi_i^{ab} | \hat{H}_I^{(1,0)} | \Phi_j^{cd} \rangle & \langle \Phi_i^{ab} | \hat{H}_I^{(1,0)} | \Phi_{jk}^{cde} \rangle \\ \langle \Phi_{ij}^{abc} | \hat{H}_I^{(1,0)} | \Phi^d \rangle & \langle \Phi_{ij}^{abc} | \hat{H}_I^{(1,0)} | \Phi_k^{de} \rangle & \langle \Phi_{ij}^{abc} | \hat{H}_I^{(1,0)} | \Phi_{kl}^{def} \rangle \end{bmatrix}. \quad (118)$$

Wprowadzony tutaj operator $\hat{H}_I^{(1,0)}$ to właśnie hamiltonian pośredni (IH):

$$\hat{H}_I^{(1,0)} = \hat{P}_I^{(1,0)} \hat{H}_N \hat{P}_I^{(1,0)}. \quad (119)$$

Ostatecznie Równania Blocha (113-114) będą stanowiły równanie własne macierzy $\bar{\mathbf{H}}^{(1,0)}$:

$$\bar{\mathbf{H}}^{(1,0)} \mathbf{S}_i^{(1,0)} = \mathbf{E}_i^{(1,0)} \mathbf{S}_i^{(1,0)}. \quad (120)$$

Diagonalizację macierzy wykonuje się zwykle metodą Davidsona [208] w wariancie uogólnionym dla macierzy niesymetrycznych [209]. Jak wspomniano w podrozdziale poświęconym sektorowi (1,0) przestrzeni Focka, wartości energii EA otrzymane z użyciem FS-MRCC(1,0) są tożsame z wynikami otrzymanymi metodą EA-EOM-CC. Również dla wariantu opartego na IH, wartości własne są tożsame z tymi uzyskanymi EA-EOM-CC – otrzymywana liczba najniżej leżących wartości własnych jest określona przez rozmiar dobranej przestrzeni aktywnej. W modelu IH-FS-CC(1,0) nie ma konieczności iteracyjnego rozwiązywania równania Blocha – diagonalizowana jest macierz hamiltonianu pośredniego $\bar{\mathbf{H}}^{(1,0)}$, co znacznie ułatwia implementację tej metody.

2.5.1.3.2. Sektor (2,0) w metodzie IH-FS-CC

Omówmy teraz wariant w sektorze (2,0), tj. IH-FS-CCSD(2,0) [32]. Rozpocznijmy od zdefiniowania operatorów rzutowania $\hat{P}^{(2,0)}$ oraz $\hat{P}_I^{(2,0)}$:

$$\hat{P}^{(2,0)} = \sum_{\alpha\beta} |\Phi^{\alpha\beta}\rangle \langle \Phi^{\alpha\beta}|, \quad (121)$$

$$\hat{P}_I^{(2,0)} = \sum_{ab} |\Phi^{ab}\rangle \langle \Phi^{ab}|. \quad (122)$$

Podobnie jak zaprezentowano to w przypadku sektora (1,0), spróbujmy zapisać Równanie (105) w alternatywnej postaci. Musimy jednak wziąć pod uwagę, że do rozwinięcia czynnika eksponencjalnego z sektora (2,0) wchodzi jedynie składniki liniowe, a z sektora (1,0) są to czynniki zarówno liniowe, jak i kwadratowe:

$$\langle \Phi_{\alpha\beta}^{ab} | \left(\hat{H}_N \left(\{e^{\hat{S}_1^{(1,0)}}\} + \hat{S}_2^{(2,0)} \right) \right)_c | \Phi^{\alpha\beta} \rangle = \langle \Phi_{\alpha\beta}^{ab} | \left(\left(\{e^{\hat{S}_1^{(1,0)}}\} + \hat{S}_2^{(2,0)} \right) \hat{P}^{(2,0)} \hat{H}_{eff}^{(2,0)} \right)_c | \Phi^{\alpha\beta} \rangle. \quad (123)$$

Po lewej stronie powyższego równania operator $\hat{S}^{(1,0)}$ składa się z sumy $\hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)}$. Po prawej stronie składnik jednowalencyjny stanowi wyłącznie wyraz $\hat{S}_1^{(1,0)}$. Możemy zatem zapisać:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{\alpha\beta}^{ab} | \left(\hat{H}_N \left(1 + \hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)} + \left\{ \frac{(\hat{S}_1^{(1,0)})^2}{2} \right\} + \{ \hat{S}_1^{(1,0)} \hat{S}_2^{(1,0)} \} + \left\{ \frac{(\hat{S}_2^{(1,0)})^2}{2} \right\} + \right. \right. \\ \left. \left. + \hat{S}_2^{(2,0)} \right) \right) | \Phi^{\alpha\beta} \rangle = \langle \Phi_{\alpha\beta}^{ab} | \left(\left(\hat{S}_1^{(1,0)} + \frac{(\hat{S}_1^{(1,0)})^2}{2} + \hat{S}_2^{(2,0)} \right) \hat{P}^{(2,0)} \hat{H}_{eff}^{(2,0)} \right) | \Phi^{\alpha\beta} \rangle. \quad (124) \end{aligned}$$

Zdefiniujmy teraz hamiltonian pośredni, jako:

$$\hat{H}_I^{(2,0)} = \hat{P}_I^{(2,0)} \hat{H}_N \hat{P}_I^{(2,0)} + \hat{P}_I^{(2,0)} \hat{H}_N \left(\hat{S}_2^{(1,0)} + \hat{S}_1^{(1,0)} \hat{S}_2^{(1,0)} + \frac{(\hat{S}_2^{(1,0)})^2}{2} \right) \hat{P}^{(2,0)}, \quad (125)$$

a także nowy operator $\hat{\hat{S}}_2^{(2,0)}$, jako:

$$\hat{\hat{S}}_2^{(2,0)} = \hat{S}_1^{(1,0)} \left(\sum_{\alpha} \{ \alpha^{\dagger} \alpha \} \right) + \frac{(\hat{S}_1^{(1,0)})^2}{2} + \hat{S}_2^{(2,0)}. \quad (126)$$

Dzięki temu otrzymamy bardziej zwięzłą formę Równania (124):

$$\langle \Phi_{\alpha\beta}^{ab} | \left(\hat{H}_I^{(2,0)} (1 + \hat{\hat{S}}_2^{(2,0)}) \right) | \Phi^{\alpha\beta} \rangle = \langle \Phi_{\alpha\beta}^{ab} | \left(\hat{\hat{S}}_2^{(2,0)} \hat{P}^{(2,0)} \hat{H}_{eff}^{(2,0)} \right) | \Phi^{\alpha\beta} \rangle. \quad (127)$$

Jest to równanie Blocha, zawierające hamiltonian pośredni dla metody IH-FS-CCSD(2,0). W formie macierzowej możemy zapisać następujące wyrażenie:

$$\bar{\mathbf{H}}^{(2,0)} \mathbf{S}_i^{(2,0)} = \mathbf{E}_i^{(2,0)} \mathbf{S}_i^{(2,0)}, \quad (128)$$

gdzie $\bar{\mathbf{H}}^{(2,0)} = \left[\langle \Phi^{ab} | \hat{H}_I^{(2,0)} | \Phi^{cd} \rangle \right]$

Diagonalizacja macierzy $\bar{\mathbf{H}}^{(2,0)}$ dostarcza wartości własnych, będących wartościami energii podwójnego powinowactwa elektronowego (DEA) danego układu.

Podsumujmy strategię obliczeń z użyciem metody IH-FS-CCSD(2,0) w trzech głównych krokach:

1. **Obliczenia dla sektora (0,0)** – w pierwszym kroku przeprowadzamy obliczenia dla stanu referencyjnego, tj. obliczenia metodą CCSD. Uzyskujemy energię tego układu oraz operator klasterowy $\hat{T}$, a zarazem amplitudy klasterowe t . Rząd procedury obliczeniowej w tym kroku to $O(n_o^2 n_v^4)$.
2. **Obliczenia dla sektora (1,0)** – w drugim kroku następuje konstrukcja operatora $\hat{H}_I^{(1,0)}$ na podstawie amplitud wyznaczonych w kroku pierwszym, następnie dobór przestrzeni aktywnej oraz modelowej i diagonalizacja macierzy $\bar{\mathbf{H}}^{(1,0)}$. Uzyskujemy energię odpowiadającą pojedynczemu powinowactwu elektronowemu (EA) – otrzymana liczba najniżej leżących wartości własnych

jest określona przez rozmiar dobranej przestrzeni aktywnej. Rezultatem obliczeń są również amplitudy, które zostaną użyte w kolejnym kroku. Rząd procedury obliczeniowej w tym kroku to $O(n_o^1 n_v^4)$.

3. **Obliczenia dla sektora (2,0)** – trzeci krok rozpoczyna się od renormalizacji amplitud otrzymanych w kroku drugim. Następnie konstruowany jest operator $\hat{H}_I^{(2,0)}$, a na koniec przeprowadzana jest diagonalizacja macierzy $\bar{\mathbf{H}}^{(2,0)}$. Uzyskujemy energię odpowiadającą podwójnemu powinowactwu elektronowemu (DEA). Rząd procedury obliczeniowej w tym kroku to $O(n_o^2 n_v^3)$.

Jak widać, najmniej korzystne skalowanie obserwujemy w pierwszym kroku, czyli dla obliczeń prowadzonych wariantem CCSD. Chcąc uzyskać wartości energii DEA z użyciem metody DEA-EOM-CC, które osiągną dokładność porównywalną do tych uzyskanych metodą IH-FS-CCSD(2,0) [32], konieczne jest uwzględnienie wzbudzeń potrójnych, tj. co najmniej wariantu DEA-EOM-CCSDT' [30, 32, 210], w którym część DEA-EOM jest zdefiniowana jak w modelu pełnym (DEA-EOM-CCSDT), a stan podstawowy jest zdefiniowany na poziomie modelu CCSD. Rząd procedury obliczeniowej dla tego wariantu jest zdecydowanie mniej korzystny w porównaniu do IH-FS-CCSD(2,0) i wynosi $O(n_o^1 n_v^5)$. Co więcej, metoda IH-FS-CCSD(2,0) jest wymiarowo ekstensywna, co predestynuje ją do zastosowań w badaniach dotyczących obliczeń krzywych energii potencjalnej, w przeciwieństwie do metody DEA-EOM-CCSDT', która tej cechy nie posiada. Zastosowanie hamiltonianu pośredniego wyeliminowało problem stanów intruderowych i otworzyło możliwość szerokiego użycia wieloreferencyjnej metody sprzężonych klasterów w ujęciu przestrzeni Focka do badań wielu układów.

3. Wyniki badań

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest precyzyjny opis stanów elektronowych dla czterech wybranych układów dwuatomowych z użyciem metod teoretycznych poprzez wyznaczenie i pogłębioną analizę dokładnych krzywych energii potencjalnej oraz wybranych stałych spektroskopowych: równowagowej długości wiązania R_e , głębokości studni potencjału D_e , adiabatycznych energii wzbudzeń T_e , częstości harmonicznego ω_e , poprawki anharmonicznej $\omega_e x_e$ oraz równowagowej stałej rotacyjnej B_e . Główna część badań została przeprowadzona przy użyciu metody IH-FS-CCSD w sektorach (1,0) oraz (2,0) przestrzeni Focka. Zbadano następujące cztery układy: kation molekularny $LiRb^+$, cząsteczkę $LiRb$, kation molekularny $LiMg^+$ oraz kation molekularny $NaMg^+$. Część prezentowanych wyników została uprzednio opublikowana w formie rozdziału w monografii [190] oraz trzech artykułów w czasopiśmie naukowych [191–193].

Prezentowane poniżej wyniki badań zostały podzielone na podrozdziały, które ułożone są w następujący sposób: najpierw omawiane są metody obliczeniowe zastosowane dla danego układu, następnie prezentowane są wyniki dla stanu podstawowego danego układu, a później dla stanów wzbudzonych. Przedstawione są krzywe energii potencjalnej oraz uzyskane stałe spektroskopowe, jak również inne wyznaczone wielkości. Otrzymane wyniki porównano z dostępną literaturą.

Szereg działań podjętych w ramach prezentowanych badań obejmował między innymi: przegląd literatury, dobór i testowanie baz funkcyjnych oraz przestrzeni aktywnej, obliczenia energii w szerokim zakresie odległości w wariacie nierelatywistycznym oraz z uwzględnieniem składowych poprawek relatywistycznych, przygotowanie krzywych energii potencjalnej, wyznaczenie stałych spektroskopowych, stworzenie tabel oraz wykresów, analiza i interpretacja uzyskanych wyników.

Obliczenia zostały wykonane na trzech komputerach w Uniwersytecie Śląskim w Katowicach z systemem Debian GNU/Linux. Wszelkie przedstawione w dalszej części stałe spektroskopowe zostały uzyskane przy użyciu programu LEVEL w wersji 8.0 [211]. Szczegółowy opis przeprowadzonych obliczeń zostanie przedstawiony w podrozdziałach dotyczących poszczególnych układów. Obejmuje on między innymi użyte metody, bazy funkcyjne czy zastosowane pakiety obliczeniowe.

3.1. Kation molekularny $LiRb^+$

Pierwszym zbadanym układem był kation molekularny $LiRb^+$. Składa się on z dwóch metali alkalicznych i posiada wyłącznie jeden elektron walencyjny. Układ ten do tej pory był rzadko badany i w literaturze obecne są jedynie prace teoretyczne. Należy do nich szereg badań, w których zastosowano pseudopotencjały [212–217], a także przekrojowa praca Śmiałkowskiego i Tomzy, w której uzyskali oni stałe spektroskopowe wielu kationów molekularnych złożonych z metali 1. i 2. grupy układu okresowego przy użyciu metody CCSD(T) [218].

3.1.1. Metody obliczeniowe zastosowane dla LiRb^+

W tych badaniach wykonano obliczenia energii dla szeregu odległości międzyatomowych w zakresie od 2.4 Å do 500.0 Å różnymi metodami obliczeniowymi, dzięki czemu uzyskano krzywe energii potencjalnej układu LiRb^+ zarówno dla stanu podstawowego $X^2\Sigma^+$, jak i stanów wzbudzonych, a następnie na ich podstawie wyznaczono stałe spektroskopowe. Kluczową część wyników dla kationu molekularnego LiRb^+ uzyskano metodą IH-FS-CCSD(1,0), a dokładniej wykonano obliczenia z użyciem wariantu EA-EOM-CCSD. Wartości energii uzyskane przy użyciu IH-FS-CCSD(1,0) tożsame są z rezultatami uzyskiwanymi wariantem EA-EOM-CCSD, co omówiono dokładniej w podrozdziale zatytułowanym *Sektor (1,0) w metodzie IH-FS-CC*. Metoda IH-FS-CCSD(1,0) stanowi również krok pośredni w obliczeniach IH-FS-CCSD(2,0) wykonanych dla układu LiRb – te zostaną omówione w późniejszych podrozdziałach niniejszej rozprawy. Obliczenia przeprowadzono w bazie funkcyjnej unANO-RCC+ – jest to rozkontraktowana wersja bazy ANO-RCC [74] rozszerzona o dodatkowe funkcje dyfuzyjne, korzystając z procedury opartej na równomiernym rozkładzie (*ang. even-tempered*) [71], która została przedstawiona w podrozdziale *Bazy funkcyjne*. Dokładne wykładniki dodanych funkcji dyfuzyjnych zostały przedstawione w Tabeli 1. Są to odpowiednio po dwie funkcje bazowe dla powłok typu s, p oraz d dla atomu Li oraz po cztery funkcje bazowe dla tego samego typu powłok dla atomu Rb . Stosunek między kolejnymi wykładnikami wynosi 0.35 dla Li , natomiast dla Rb jest on równy 0.40 dla powłok typu s oraz p i 0.45 dla powłoki typu d. Ostatecznie tak skonstruowana baza unANO-RCC+ posiada 326 funkcji bazowych w reprezentacji sferycznej. Zdecydowano na wybór właśnie tej bazy funkcyjnej, gdyż we wstępnych testach różnych baz funkcyjnych najlepiej odtwarzała ona kolejne wartości termów atomowych. W Tabeli 2 umieszczono obliczone wartości termów atomowych dla Li i Rb oraz wartości eksperymentalne pochodzące z bazy danych National Institute of Standards and Technology (NIST) [219].

Tabela 1: Wykładniki dodanych funkcji dyfuzyjnych dla atomów Li oraz Rb w bazie funkcyjnej unANO-RCC+ dla powłok typu s, p oraz d.

s	p	d
<i>Li</i>		
0.0027497	0.0017173	0.0067528
0.0009619	0.0006010	0.0023635
<i>Rb</i>		
0.0012643	0.0034222	0.0727457
0.0005057	0.0013689	0.0327356
0.0002023	0.0005476	0.0147310
0.0000809	0.0002190	0.0066289

Tabela 2: Energie wzbudzeń uzyskane dla atomów *Li* i *Rb* w bazie funkcyjnej unANO-RCC+. Wszystkie wartości w eV.

Symbol termu	IH-FS-CCSD(1,0)	Eksp. [219]
<i>Li</i>		
(2s) ² S	0.000	0.000
(2p) ² P	1.849	1.848
(3s) ² S	3.371	3.373
(3p) ² P	3.834	3.834
(3d) ² D	3.876	3.879
<i>Rb</i>		
(5s) ² S	0.000	0.000
(5p) ² P	1.512	1.574
(4d) ² D	2.329	2.400
(6s) ² S	2.439	2.496
(6p) ² P	2.875	2.945

Aby podkreślić, że uzyskane wyniki są wymiarowo konsystentne, w Tabeli 3 przedstawiono porównanie energii układu *LiRb*⁺ w granicy dysocjacji z energiami atomowymi w bazie unANO-RCC+. Suma energii atomowych jest równa energii nieoddziałującego układu.

Tabela 3: Energie stanów elektronowych w granicy dysocjacji dla kationu molekularnego *LiRb*⁺ i energie atomowe uzyskane w bazie unANO-RCC+.

Granica dysocjacji	<i>Li/Li</i> ⁺		<i>Rb/Rb</i> ⁺		<i>Li/Li</i> ⁺ + <i>Rb/Rb</i> ⁺	<i>LiRb</i> ⁺ R=∞
	IH-FS-CCSD(1,0)/CCSD		IH-FS-CCSD(1,0)/CCSD			IH-FS-CCSD(1,0)
	Konfig.	E (a.u.)	Konfig.	E (a.u.)	E (a.u.)	E (a.u.)
Li(2s)+Rb ⁺	[He] 2s	-7.473553	[Kr]	-2939.289882	-2946.763435	-2946.763435
Li ⁺ +Rb(5s)	[He]	-7.275561	[Kr] 5s	-2939.440615	-2946.716176	-2946.716176
Li(2p)+Rb ⁺	[He] 2p	-7.405597	[Kr]	-2939.289882	-2946.695479	-2946.695479
Li ⁺ +Rb(5p)	[He]	-7.275561	[Kr] 5p	-2939.385063	-2946.660624	-2946.660624
Li(3s)+Rb ⁺	[He] 3s	-7.349683	[Kr]	-2939.289882	-2946.639565	-2946.639565
Li ⁺ +Rb(4d)	[He]	-7.275561	[Kr] 4d	-2939.355030	-2946.630591	-2946.630591
Li ⁺ +Rb(6s)	[He]	-7.275561	[Kr] 6s	-2939.350976	-2946.626537	-2946.626537

Celem zbadania wpływu wzbudzeń podwójnych na krzywe energii potencjalnej stanu podstawowego i stanów wzbudzonych badanego układu, zdecydowano się również wykonać obliczenia IH-FS-CCSDT(1,0) (tj. obliczenia EA-EOM-CCSDT) w mniejszej bazie funkcyjnej Sadlej-pVTZ [75], która posiada 82 funkcje bazowe. Porównano je z wynikami IH-FS-CCSD(1,0) uzyskanymi w tej samej bazie.

Aby uwzględnić wpływ efektów relatywistycznych na wartości otrzymanych stałych spektroskopowych, zastosowano następującą procedurę: ponownie obliczono krzywe energii potencjalnej oraz stałe spektroskopowe układu *LiRb*⁺, jednakże wykorzystując bazę funkcyjną Sapporo-QZP-2012-diffuse [73], która zawiera 167 funkcji bazowych w reprezentacji sferycznej. Następnie przeprowadzono obliczenia używając relatywistycznego wariantu tej samej bazy, tj. Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse, a także uwzględniono skalarną poprawkę

relatywistyczną trzeciego rzędu Douglasa-Krolla (DK3) [220]. Ostatecznie obliczono różnicę między wartościami stałych spektroskopowych uzyskane w wariancie relatywistycznym i nierelatywistycznym i różnice te zostały dodane do stałych uzyskanych przy użyciu bazy unANO-RCC+.

We wszystkich obliczeniach IH-FS-CC(1,0) jako układ referencyjny zastosowano $LiRb^{2+}$ i korzystano z funkcji referencyjnej RHF, ponadto uwzględniono korelację wszystkich elektronów w układzie.

Jako uzupełnienie badań dla stanu podstawowego $X^2\Sigma^+$, wykonano także obliczenia dla $LiRb^+$ przy użyciu wariantów CCSD, CCSD(T), CCSDT-1 oraz CCSDT-3, korzystając z funkcji referencyjnej UHF. Zostały one przeprowadzone w bazie funkcyjnej unANO-RCC+ bez uwzględnienia efektów relatywistycznych.

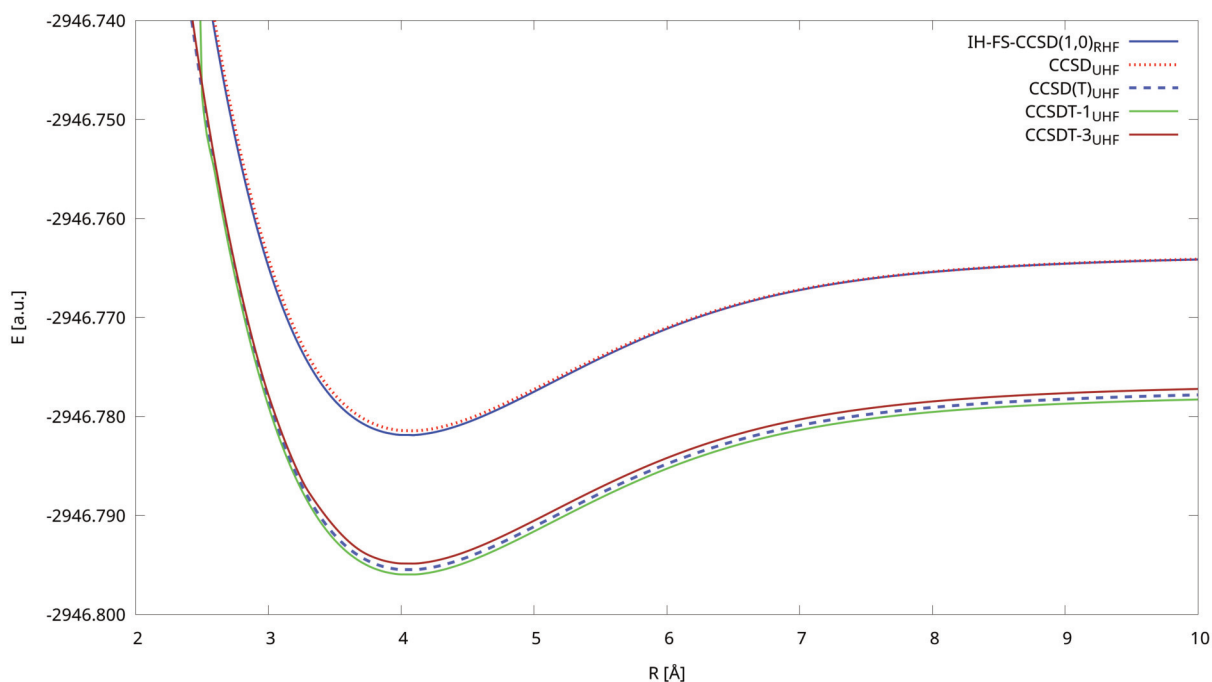
Obliczenia CCSD, CCSD(T), CCSDT-1, CCSDT-3 oraz EA-EOM-CCSD bez uwzględnienia efektów relatywistycznych zostały wykonane z użyciem pakietu ACES II w wersji 2.7.0 [221], natomiast w obliczeniach EA-EOM-CCSD uwzględniających poprawkę relatywistyczną skorzystano z pakietu GAMESS w wersji 2021 R2 Patch 1 [222]. Obliczenia EA-EOM-CCSDT przeprowadzono przy użyciu lokalnego modułu podłączonego do pakietu ACES II.

Uzyskane wartości energii zostały dołączone do niniejszej pracy jako Supplement. W Tabelach S1-S11 znajdują się wyniki otrzymane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+, a w Tabelach S12-S22 znajdują się wartości energii otrzymane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse. Część wyników dla układu $LiRb^+$, w szczególności rezultaty uzyskane z użyciem metody IH-FS-CC(1,0), zostały pierwotnie opublikowane jako rozdział w monografii *Advances in Quantum Chemistry*, t. 88 [190].

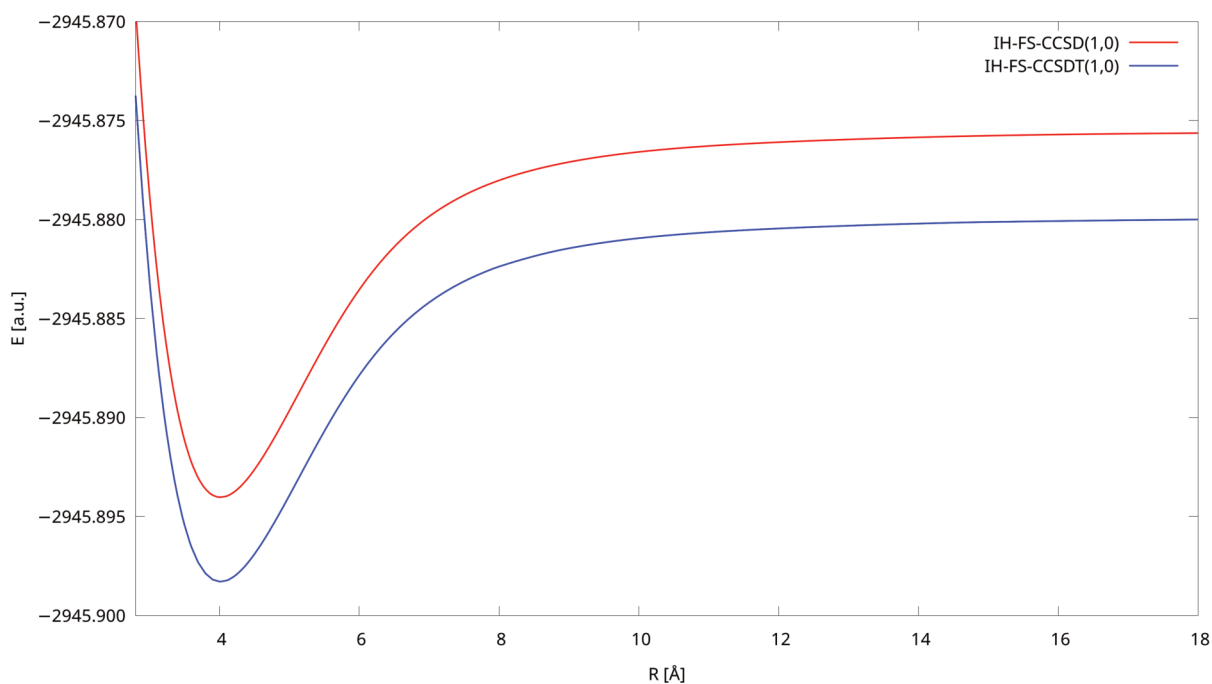
3.1.2. Stan podstawowy $LiRb^+$

Stan podstawowy dla kationu molekularnego $LiRb^+$ to dubletowy stan $X^2\Sigma^+$. Krzywe energii potencjalnej dla stanu podstawowego $LiRb^+$, wyznaczone z użyciem różnych wariantów metody CC w bazie funkcyjnej unANO-RCC+, zaprezentowano na Rys. 2. Wszystkie uzyskane krzywe są gładkie i przyjmują podobny kształt, różniąc się jedynie energią.

Na Rys. 3 znajduje się porównanie krzywych energii potencjalnej stanu podstawowego $LiRb^+$ uzyskane metodami IH-FS-CCSD(1,0) oraz IH-FS-CCSDT(1,0) w bazie funkcyjnej Sadlej-pVTZ. Tu również widzimy gładkie krzywe o podobnym kształcie, różniące się jedynie energią.



Rysunek 2: Krzywe energii potencjalnej dla stanu podstawowego LiRb^+ uzyskane w bazie unANO-RCC+ z użyciem różnych wariantów metody CC.



Rysunek 3: Krzywe energii potencjalnej dla stanu podstawowego LiRb^+ uzyskane w bazie Sadlej-pVTZ z użyciem wariantów IH-FS-CCSD(1,0) oraz IH-FS-CCSDT(1,0).

Na podstawie uzyskanych krzywych energii potencjalnej wyznaczono stałe spektroskopowe układu $LiRb^+$. Są to: równowagowa długość wiązania R_e , głębokość studni potencjału D_e , częstość harmoniczna ω_e , poprawka anharmoniczna $\omega_e x_e$ oraz równowagowa stała rotacyjna B_e . Zostały one przedstawione w Tabeli 4 wraz z dostępnymi wartościami literaturowymi.

Tabela 4: Stałe spektroskopowe stanu podstawowego $LiRb^+$: D_e , ω_e , $\omega_e x_e$ i B_e w cm^{-1} ; R_e w Å.

Sym.	D_e	R_e	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	Źródło
Li(2s)+Rb ⁺						
X ² Σ ⁺	3958	4.067	136.46	0.94	0.157	CCSD/unANO-RCC+
	4034	4.053	137.47	0.93	0.158	CCSD(T)/unANO-RCC+
	4036	4.052	137.54	0.93	0.158	CCSDT-1/unANO-RCC+
	4025	4.053	137.43	0.94	0.158	CCSDT-3/unANO-RCC+
	4172 (120)	4.025 (−0.026)	139.16 (1.43)	0.91 (−0.02)	0.161 (0.002)	IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ [190] ^a
	4034	4.015	133.61	0.90	0.161	IH-FS-CCSDT(1,0)/Sadlej-pVTZ
	3912	4.07	137.56	1.67	0.158098	Teor. [213–215] ^b
	3705	3.97				Teor. [212] ^c
	3432	4.02				Teor. [216] ^d
	4193	3.99	139.65			Teor. [217] ^e
	4146	4.027	139		0.160	Teor. [218] ^f

^a – Główna metoda zastosowana w niniejszej pracy, czyli IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ z dodaną skalarną poprawką relatywistyczną DK3. Wartość poprawki podana jest w nawiasach.

^b – Metoda zastosowana w pracach [213–215] jest oparta na pseudopotencjałach. Baza funkcyjna dla litu: (9s8p5d1f/8s6p3d1f), dla rubidu: (7s4p5d1f/6s4p4d1f).

^c – W pracy [212] zastosowano pseudopotencjał Hellmana.

^d – W pracy [216] zastosowano pseudopotencjał.

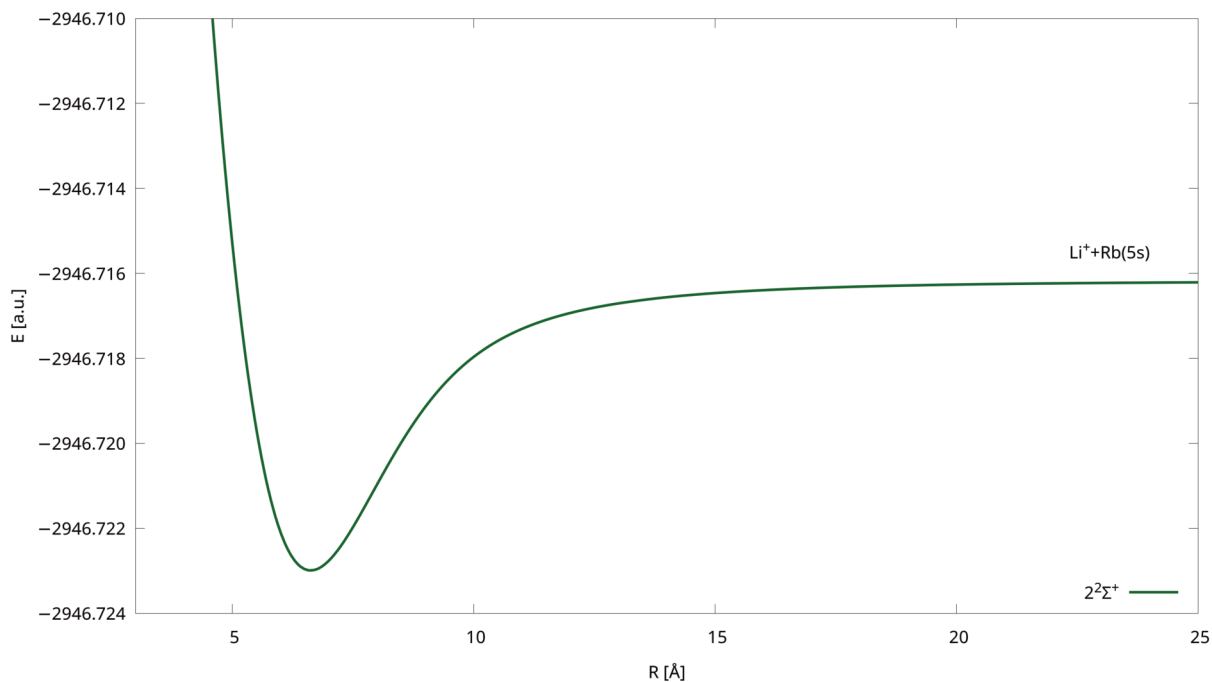
^e – Metoda zastosowana w pracy [217] jest oparta na pseudopotencjałach.

^f – Metoda zastosowana w pracy [218] to CCSD(T). Baza funkcyjna dla litu: aug-cc-pCVQZ. Dla rubidu zastosowano pseudopotencjał ECP28MDF oraz bazę funkcyjną (14s14p7d6f1g).

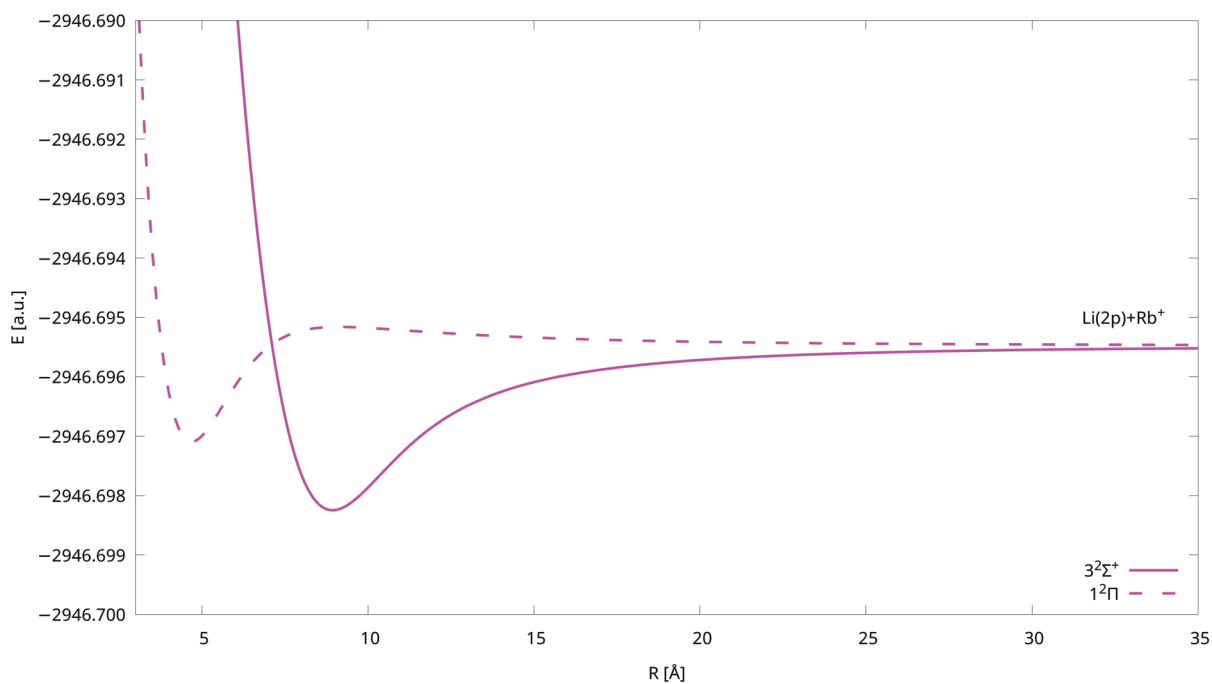
Porównując powyższe wartości stałych spektroskopowych z wartościami uzyskanymi metodą CCSD(T) w pracy [218] możemy zauważyć, że najbliższe są im wartości uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0). Uzyskana wartość R_e różni się o zaledwie 0.002 Å. Stałe spektroskopowe obliczone przy użyciu IH-FS-CCSD(1,0) przewyższają jakością zarówno inne wartości literaturowe oparte na pseudopotencjałach, jak również wartości uzyskane w pracy [218], które uwzględniają wzbudzenia potrójne. Kluczowy był wpływ poprawki relatywistycznej, która zauważalnie poprawiła jakość uzyskanych rezultatów.

3.1.3. Stany wzbudzone LiRb^+

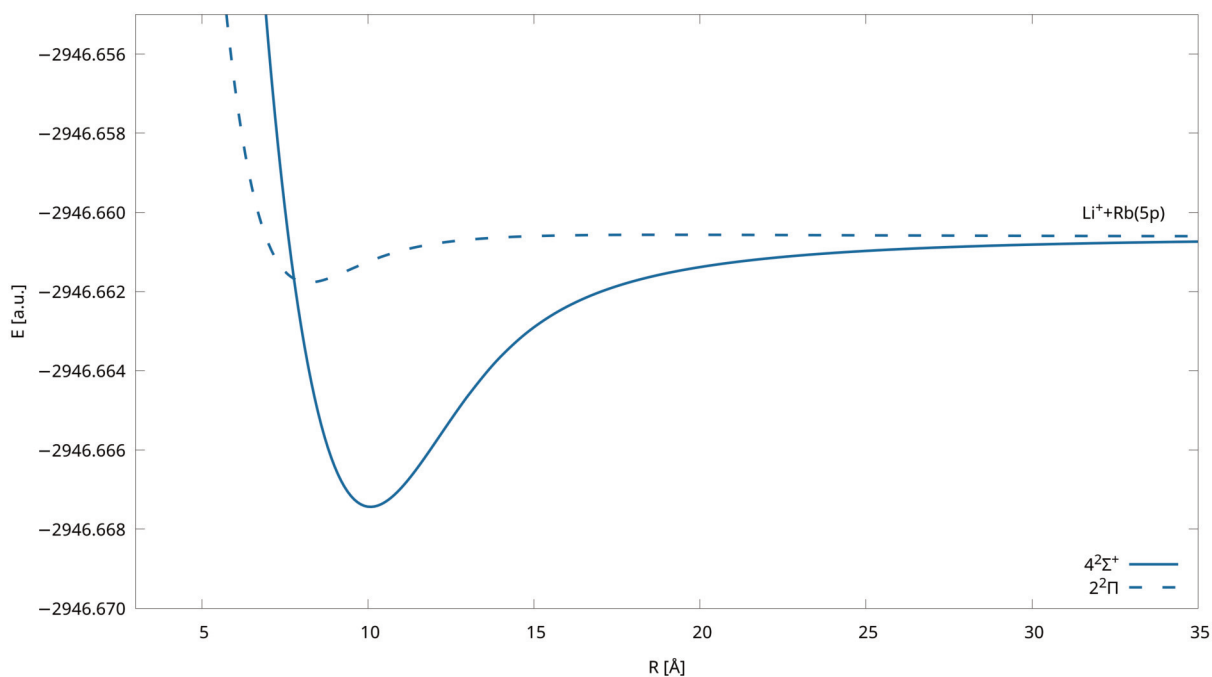
W niniejszej pracy przeprowadzono obliczenia dla 10 najniższej leżących dubletowych stanów wzbudzonych kationu molekularnego LiRb^+ o symetrii Σ^+ , Π oraz Δ , należących do 6 granic dysocjacji. Uzyskane krzywe energii potencjalnej przedstawione zostały na Rys. 4-9. Krzywe przypisane do każdej z granic dysocjacji wyróżnione zostały osobnym kolorem, a stany o danej symetrii zostały przedstawione przy użyciu odpowiednich stylów krzywych.



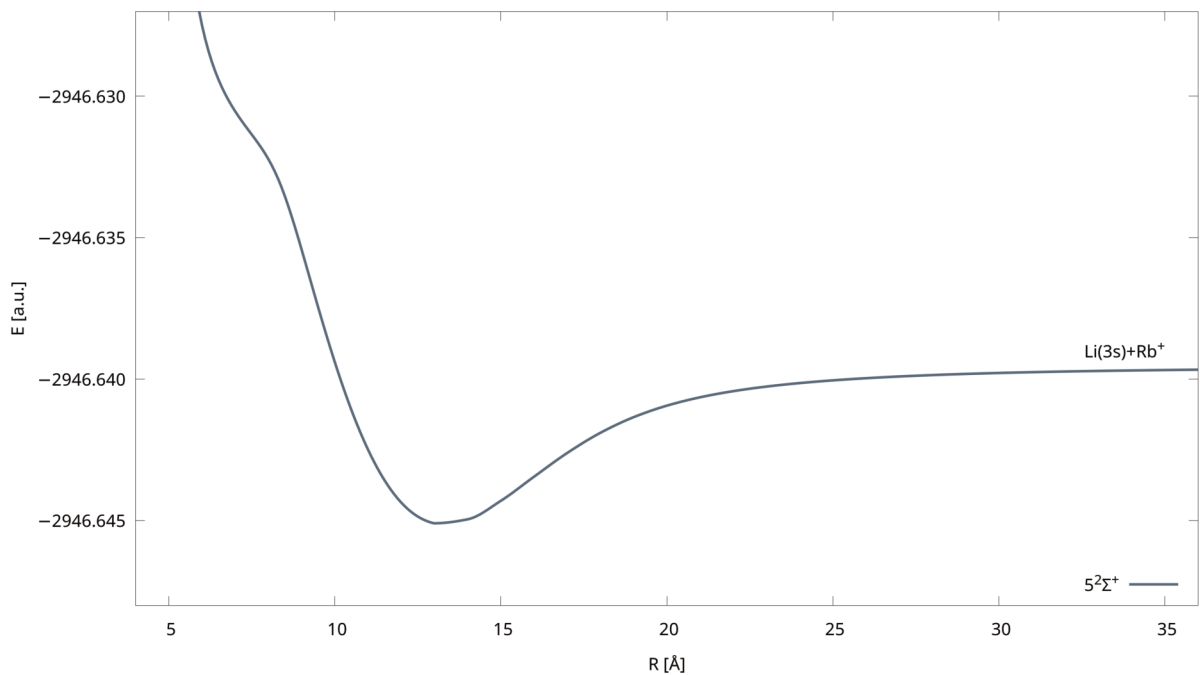
Rysunek 4: Krzywa energii potencjalnej LiRb^+ uzyskana metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu $2^2\Sigma^+$ dysocjującego na $\text{Li}^+ + \text{Rb}(5s)$.



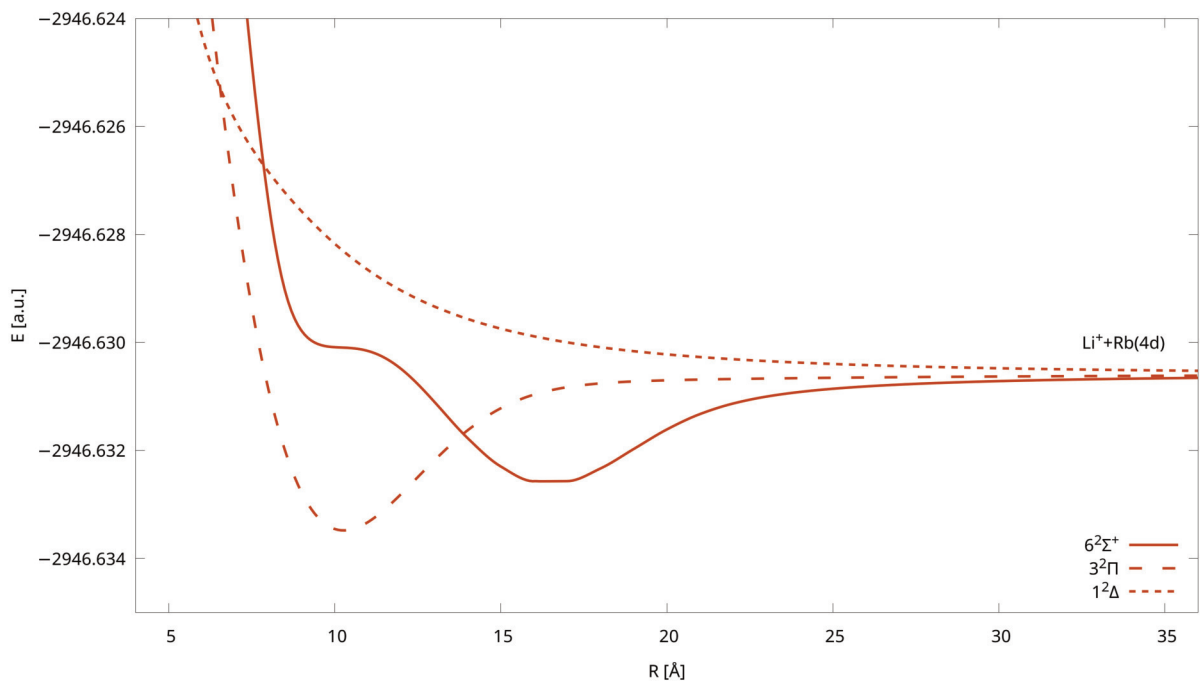
Rysunek 5: Krzywe energii potencjalnej $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Li(2p)+Rb^+$.



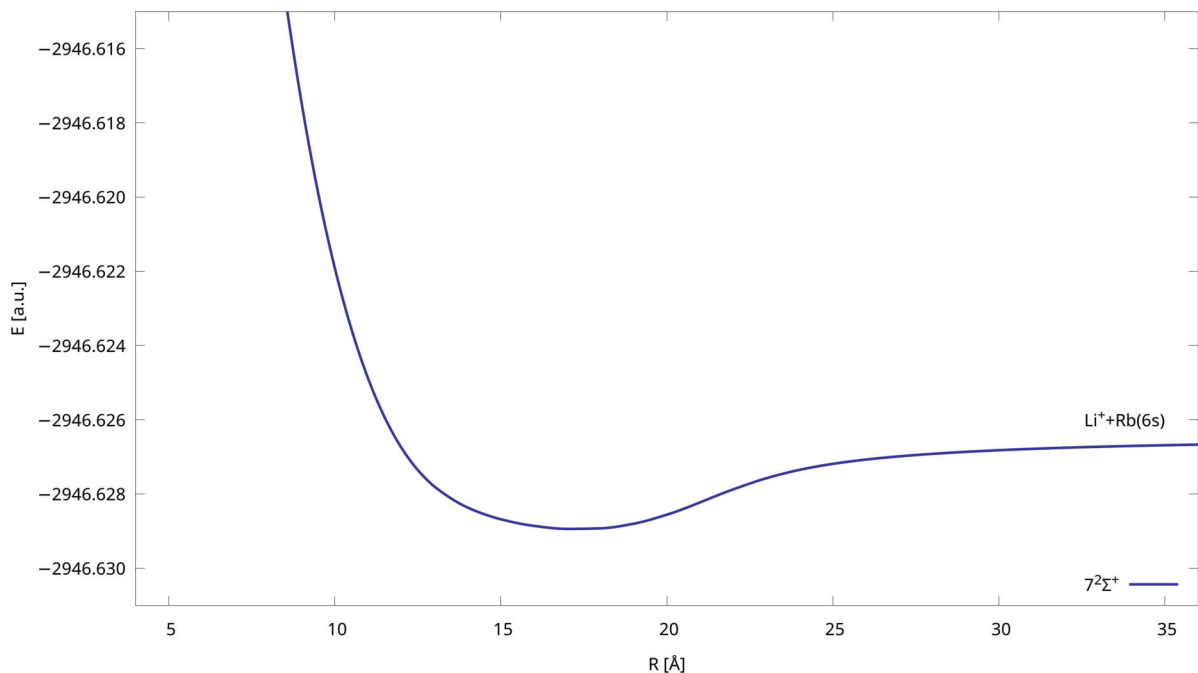
Rysunek 6: Krzywe energii potencjalnej $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Li^++Rb(5p)$.



Rysunek 7: Krzywa energii potencjalnej LiRb^+ uzyskana metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu $5^2\Sigma^+$ dysocjującego na $\text{Li}(3s)+\text{Rb}^+$.



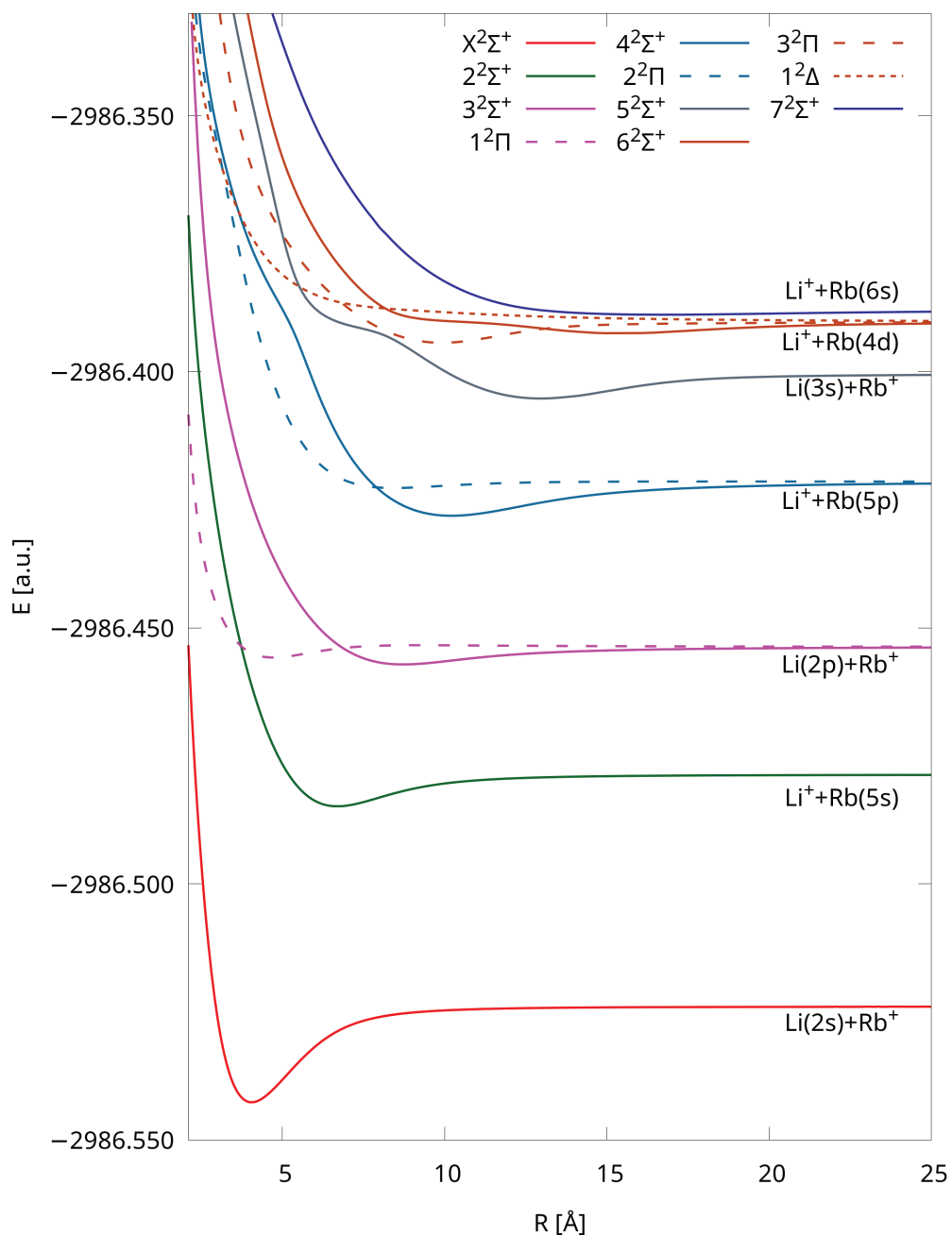
Rysunek 8: Krzywe energii potencjalnej LiRb^+ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $\text{Li}^++\text{Rb}(4d)$.



Rysunek 9: Krzywa energii potencjalnej $LiRb^+$ uzyskana metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu $7^2\Sigma^+$ dysocjującego na $Li^+ + Rb(6s)$.

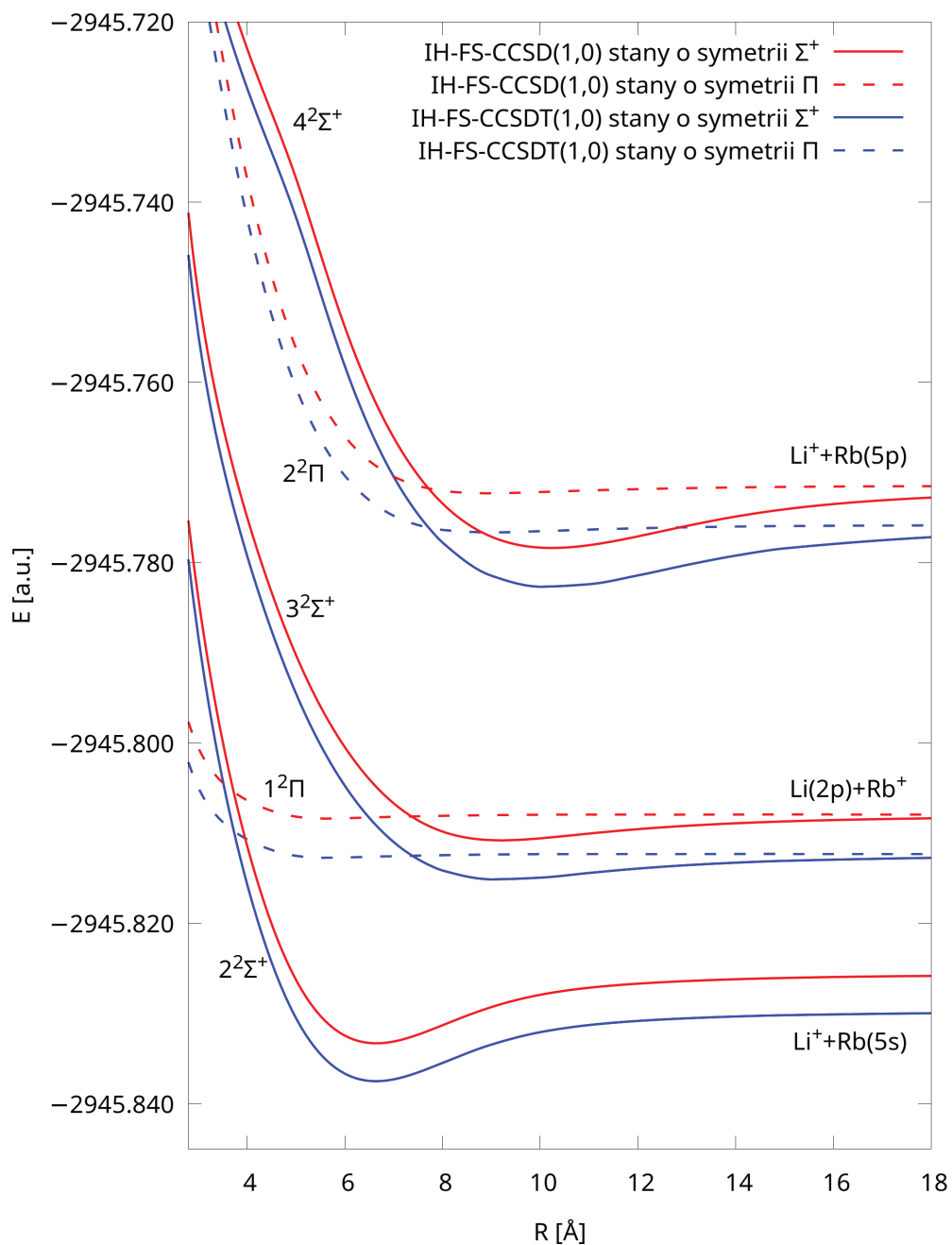
Wszystkie uzyskane krzywe energii potencjalnej są gładkie w całym zakresie odległości międzyatomowych. Krzywe przedstawione na Rys. 4-6 prezentują standardowy kształt funkcji Morse'a, jednak krzywe dla wyżej położonych stanów $5^2\Sigma^+$, $6^2\Sigma^+$ oraz $7^2\Sigma^+$ na Rys. 7-9 są częściowo zdeformowane ze względu na występujące zjawisko „unikania przecięcia” krzywych (ang. *avoided crossing*). Przecięcie się adiabatycznych krzywych o tej samej symetrii i multipletowości jest wzbronione w układach dwuatomowych. Obecność tego zjawiska można wyjaśnić występowaniem oddziaływań i przejść elektronowych z przeniesieniem ładunku między stanami elektronowymi $Li - Rb^+$ i $Li^+ - Rb$. Wszystkie przedstawione krzywe energii potencjalnej mają wyłącznie jedno minimum, prócz krzywej dla stanu $1^2\Delta$, która pozbawiona jest minimum – jest to zatem stan repulsywny.

Na Rys. 10 przedstawiono krzywe energii potencjalnej $LiRb^+$ dla stanu podstawowego i stanów wzbudzonych, które uzyskano z użyciem IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse. Posłużyły one do wyznaczenia wartości wkładu poprawki relatywistycznej. Kształt uzyskanych krzywych nie różni się znacząco od tych uzyskanych w bazie unANO-RCC+.



Rysunek 10: Krzywe energii potencjalnej $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse.

Na Rys. 11 przedstawiono porównanie krzywych energii potencjalnej dla stanów wzbudzonych $LiRb^+$ uzyskane metodami IH-FS-CCSD(1,0) oraz IH-FS-CCSDT(1,0) w bazie funkcyjnej Sadlej-pVTZ. Widzimy krzywe o podobnym kształcie, różniące się jedynie energią.



Rysunek 11: Krzywe energii potencjalnej dla stanów wzbudzonych $LiRb^+$ uzyskane w bazie Sadlej-pVTZ z użyciem wariantów IH-FS-CCSD(1,0) oraz IH-FS-CCSDT(1,0).

Tabela 5 zawiera uzyskane wartości stałych spektroskopowych stanów wzbudzonych $LiRb^+$, a także ich porównanie z dostępnymi wartościami literaturowymi – są to wyłącznie wyniki uzyskane przy użyciu pseudopotencjałów w pracach [213–215, 217].

Tabela 5: Stałe spektroskopowe stanów wzbudzonych $LiRb^+$: D_e , T_e , ω_e , $\omega_e x_e$ i B_e w cm^{-1} ; R_e w Å.

Sym.	D _e	T _e	R _e	ω _e	ω _e x _e	B _e	Źródło
2 ² Σ ⁺	1335 (−161)	12675 (−253)	6.670 (0.044)	63.53 (−2.04)	0.66 (0.06)	0.058 (0.001)	IH-FS-CCSD(1,0)/ unANO-RCC+ [190] ^a IH-FS-CCSDT(1,0)/ Sadlej-pVTZ Teor. [213–215] ^b Teor. [217] ^c
	1693	13342	6.640	63.07	0.43	0.059	
	1270	12438	6.7	63.73	0.51	0.058456	
	1306		6.67	63			
Li(2p)+Rb ⁺							
3 ² Σ ⁺	659 (52)	18448 (89)	8.758 (−0.176)	35.37 (1.36)	0.53 (−0.01)	0.034 (−0.001)	IH-FS-CCSD(1,0)/ unANO-RCC+ [190] ^a IH-FS-CCSDT(1,0)/ Sadlej-pVTZ Teor. [214, 215] ^b
	611	18251	9.227	32.53	0.52	0.031	
	617	18200	8.82	35.73	1.55	0.033769	
1 ² Π	342 (−12)	18747 (135)	4.735 (0.050)	52.78 (−0.35)	1.32 (0.02)	0.116 (0.003)	IH-FS-CCSD(1,0)/ unANO-RCC+ [190] ^a IH-FS-CCSDT(1,0)/ Sadlej-pVTZ Teor. [214] ^b
	82	18780	5.640	24.28	1.62	0.082	
	76	18741	5.04	42.89	3.52	0.103413	
Li ⁺ +Rb(5p)							
4 ² Σ ⁺	1523 (28)	24198 (77)	10.052 (−0.023)	40.33 (0.41)	0.22 (0.00)	0.026 (0.000)	IH-FS-CCSD(1,0)/ unANO-RCC+ [190] ^a IH-FS-CCSDT(1,0)/ Sadlej-pVTZ Teor. [214] ^b
	1488	25374	10.239	37.86	0.19	0.025	
	1517	24928	10.09	39.29	0.27	0.025781	
2 ² Π	239 (−12)	26482 (117)	8.236 (0.019)	29.86	0.79	0.038 (0.001)	IH-FS-CCSD(1,0)/ unANO-RCC+ [190] ^a IH-FS-CCSDT(1,0)/ Sadlej-pVTZ Teor. [214] ^b
	160	26701	8.921	21.29	0.74	0.033	
	204	26241	8.54	24.57	1.33	0.035965	
Li(3s)+Rb ⁺							
5 ² Σ ⁺	1229 (7)	30130 (114)	13.276 (−0.013)	29.81 (0.05)	0.15 (0.00)	0.015 (0.000)	IH-FS-CCSD(1,0)/ unANO-RCC+ [190] ^a Teor. [214] ^b
	1266	29858	13.34	29.97	0.17	0.014769	
Li ⁺ +Rb(4d)							
6 ² Σ ⁺	558 (116)	32839 (164)	16.462 (−0.019)	18.75 (1.16)	0.09 (−0.03)	0.010 (0.000)	IH-FS-CCSD(1,0)/ unANO-RCC+ [190] ^a Teor. [214] ^b
	485	32578	16.36	18.84	0.21	0.009808	
3 ² Π	720 (85)	32751 (178)	10.252 (−0.017)	28.82 (0.89)	0.18 (−0.03)	0.025 (0.000)	IH-FS-CCSD(1,0)/ unANO-RCC+ [190] ^a Teor. [214] ^b
	766	32297	10.74	26.6	0.07	0.022768	
1 ² Δ			Stan repulsywny				IH-FS-CCSD(1,0)/ unANO-RCC+ [190] ^a Teor. [214] ^b
			Stan repulsywny				
Li ⁺ +Rb(6s)							
7 ² Σ ⁺	400 (−129)	33680 (122)	18.092 (0.732)	7.18 (−3.44)	−0.02 (0.01)	0.008 (0.001)	IH-FS-CCSD(1,0)/ unANO-RCC+ [190] ^a Teor. [214] ^b
	422	33387	17.70	9.27	2.96	0.008428	

^a – Główna metoda zastosowana w niniejszej pracy, czyli IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ z dodaną skalarną poprawką relatywistyczną DK3. Wartość poprawki podana jest w nawiasach.

^b – Metoda zastosowana w pracach [213–215] jest oparta na pseudopotencjałach. Baza funkcyjna dla litu: (9s8p5d1f/8s6p3d1f), dla rubidu: (7s4p5d1f/6s4p4d1f).

^c – Metoda zastosowana w pracy [217] jest oparta na pseudopotencjałach.

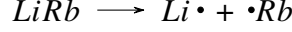
Wszystkie omawiane stany wzbudzone są wiążące, prócz repulsywnego stanu $1^2\Delta$. Wartości skalarnej poprawki relatywistycznej przedstawione w powyższej Tabeli nie wykazują regularności, ich wartość jest różna w zależności od rozpatrywanego stanu czy stałej spektroskopowej. Mogą one wynosić przykładowo: dla R_e od −0.013 Å dla stanu $5^2\Sigma^+$ do 0.732 Å dla stanu $7^2\Sigma^+$; dla T_e od −253

cm⁻¹ dla stanu 2²Σ⁺ do 77 cm⁻¹ dla stanu 4²Σ⁺. Efekty relatywistyczne mają istotne znaczenie zwłaszcza dla ciężkiego atomu rubidu, zatem energia układu *LiRb*⁺ powinna być obliczana z ich uwzględnieniem, gdy tylko jest to możliwe. Rezultaty z niniejszej pracy zostaną porównane względem wyników uzyskanych z użyciem pseudopotencjału z pracy [214], gdyż tylko ta publikacja zawiera wyniki dla wszystkich omawianych stanów. Porównane zostaną wyniki dla metody IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+, ponieważ są one dokładniejsze od tych obliczonych z użyciem IH-FS-CCSDT(1,0)/Sadlej-pVTZ – przyczyną jest rozmiar bazy funkcyjnej oraz brak uwzględnienia poprawki relatywistycznej w tej drugiej metodzie. Podobieństwo uzyskanych wyników do wartości literaturowych jest zróżnicowane i zależy od rozważanego stanu czy stałej spektroskopowej. Cytowana praca wskazuje na podobne wartości dla stałej R_e (a co za tym idzie: nie odbiegają znacząco również wyznaczone wartości B_e). Rezultaty dla stałej R_e są najbliższe literaturowym dla stanu 4²Σ⁺, a największa różnica procentowo wynosi 5.7% i pojawia się dla stanu 1²Π. Wartości T_e wykazują zauważalnie lepsze podobieństwo z cytowaną pracą, niż wartości D_e. W najlepszym przypadku T_e wykazuje procentową różnicę mniejszą niż 0.1% dla stanu 1²Π, podczas gdy głębokość studni potencjału D_e dla tego samego stanu jest czterokrotnie większa, niż w cytowanej publikacji. W przypadku stanu 4²Σ⁺ względna różnica procentowa dla D_e wynosi zaledwie 0.4%, jednak dla T_e jest to 2.9%. Podobną zależność można zaobserwować dla wartości ω_e – dla niektórych stanów, w tym dla stanu 2²Σ⁺, wartość ω_e jest bardzo zbliżona do porównywanych wartości, ale dla 1²Π procentowa różnica wynosi aż 23%. Znacząco mniej pokrywają się rezultaty dla stałej ω_ex_e, np. wartość dla stanu 7²Σ⁺ jest o dwa rzędy wielkości większa w cytowanej pracy, niż w prezentowanych obliczeniach, ale dla stanu 5²Σ⁺ różnica wynosi jedynie 0.02 cm⁻¹. Ponadto w jednym przypadku, tj. dla stanu 7²Σ⁺, otrzymano ujemną wartość ω_ex_e, podczas gdy w pracy [214] znajduje się wartość dodatnia. Przyczyną różnic w powyższych wartościach stałych spektroskopowych jest sam charakter metody opartej na pseudopotencjałach – zakłada ona, że oddziaływanie zachodzi jedynie pomiędzy polaryzowalnymi rdzeniami *Li*⁺ i *Rb*⁺ oraz jednym elektronem walencyjnym, a więc pomijane są subtelne efekty korelacji elektronowej.

Podsumowując, metoda IH-FS-CCSD(1,0) pozwoliła na wykonanie dokładnych obliczeń krzywych energii potencjalnej oraz stałych spektroskopowych stanu podstawowego oraz 10 stanów wzbudzonych kationu molekularnego *LiRb*⁺. Dzięki wspomnianej metodzie możliwe było wykorzystanie RHF jako funkcji referencyjnej dla całego zakresu odległości międzyatomowych oraz korelację wszystkich elektronów. Metoda IH-FS-CCSD(1,0) jest również wymiarowo ekstensywna. Zbadano wpływ efektów relatywistycznych na uzyskane stałe spektroskopowe. Większość uzyskanych wyników nie odbiega od danych z wcześniejszych obliczeń teoretycznych, a pojawiające się różnice wynikają z ograniczeń metod opartych na pseudopotencjałach. Otrzymane dane mogą być przydatne w przyszłych badaniach eksperymentalnych tego kationu molekularnego lub w badaniach nad ultrazimnymi układami.

3.2. Cząsteczka LiRb

Drugi układ zbadany w niniejszej rozprawie to cząsteczka *LiRb*. Posiada ona dwa elektrony walencyjne, zatem molekuła ta jest układem zamkniętopowłokowym dysocjującym na dwa fragmenty otwartopowłokowe:



Krzywe energii potencjalnej oraz stałe spektroskopowe tej molekuly były obszernie studiowane w literaturze, zarówno w badaniach teoretycznych, jak i eksperymentalnych. W badaniach teoretycznych zastosowano: metodę półempiryczną [223], metodę diabatyzacji opracowaną przez autorów publikacji [224], metody oparte na pseudopotencjałach [225–231], wieloreferencyjną metodę CI (MRCI) [232, 233], metodę DFT [234], wielociałowy rachunek zaburzeń czwartego rzędu (MBPT4) [235], algorytm genetyczny [236] oraz różne warianty metody CC [231, 237, 238]. Do badań eksperymentalnych należą: badania stanu podstawowego $X^1\Sigma^+$ i stanu $1^3\Sigma^+$ [239], stanów wzbudzonych $1^1\Pi$, $2^1\Pi$ oraz $3^1\Sigma^+$ [240], stanów wzbudzonych $4^3\Sigma^+$ oraz $3^3\Pi$ [241], a także stanów wzbudzonych $2^1\Sigma^+$, $3^1\Sigma^+$ oraz $2^3\Pi$ [242].

3.2.1. Metody obliczeniowe zastosowane dla LiRb

Badania dla cząsteczki *LiRb* przeprowadzone w niniejszej rozprawie, to przede wszystkim obliczenia z użyciem metody IH-FS-CCSD(2,0). Uzyskano krzywe energii potencjalnej w zakresie od 1.4 Å do 200.0 Å oraz stałe spektroskopowe stanu podstawowego $X^1\Sigma^+$ oraz 21 stanów wzbudzonych. Skorzystano z bazy funkcyjnej unANO-RCC+, która została omówiona w podrozdziale dotyczącym kationu molekularnego *LiRb*⁺; wykładniki dodanych funkcji bazowych znajdują się w Tabeli 1. Rozmiar przestrzeni aktywnej ustalono jako 91, tj. taką liczbę najniżej leżących orbitali wirtualnych wybrano jako aktywne, a zatem rozmiar przestrzeni modelowej ustalono na 8281. W Tabeli 6 poniżej udowodniono, że wyniki uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) są wymiarowo konsystentne. Umieszczono w niej energie stanów elektronowych w granicy dysocjacji dla cząsteczki *LiRb* oraz energie atomowe.

Tabela 6: Energie stanów elektronowych w granicy dysocjacji dla cząsteczki *LiRb* i energie atomowe uzyskane w bazie funkcyjnej unANO-RCC+.

Granica dysocjacji	<i>Li</i>		<i>Rb</i>		<i>Li+Rb</i>	<i>LiRb</i> $R=\infty$
	IH-FS-CCSD(1,0)		IH-FS-CCSD(1,0)			IH-FS-CCSD(2,0)
	Konfig.	E (a.u.)	Konfig.	E (a.u.)	E (a.u.)	E (a.u.)
Li(2s)+Rb(5s)	[He] 2s	−7.473553	[Kr] 5s	−2939.440615	−2946.914167	−2946.914167
Li(2s)+Rb(5p)	[He] 2s	−7.473553	[Kr] 5p	−2939.385063	−2946.858616	−2946.858616
Li(2p)+Rb(5s)	[He] 2p	−7.405597	[Kr] 5s	−2939.440615	−2946.846212	−2946.846212
Li(2s)+Rb(4d)	[He] 2s	−7.473553	[Kr] 4d	−2939.355029	−2946.828582	−2946.828582
Li(2s)+Rb(6s)	[He] 2s	−7.473553	[Kr] 6s	−2939.350976	−2946.824529	−2946.824529
Li(2s)+Rb(6p)	[He] 2s	−7.473553	[Kr] 6p	−2939.334975	−2946.808528	−2946.808528

Podobnie jak w przypadku *LiRb*⁺, wykorzystano podobną strategię dla *LiRb*, aby oszacować wpływ efektów relatywistycznych na uzyskane stałe

spektroskopowe: obliczono krzywe energii potencjalnej oraz stałe spektroskopowe układu *LiRb* metodą IH-FS-CCSD(2,0), jednakże wykorzystując bazę funkcyjną Sapporo-QZP-2012-diffuse [73], a następnie przeprowadzono obliczenia używając relatywistycznego wariantu tej samej bazy, tj. Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse, uwzględniając skalarną poprawkę relatywistyczną trzeciego rzędu Douglasa-Krolla (DK3) [220]. Rozmiar przestrzeni aktywnej dla obliczeń w bazach Sapporo ustalono jako 50 (tj. rozmiar przestrzeni modelowej 2500). Obliczono różnicę między wartościami stałych spektroskopowych, które uzyskane zostały w wariancie relatywistycznym i nierelatywistycznym, a różnice zostały dodane do stałych uzyskanych przy użyciu bazy unANO-RCC+.

We wszystkich obliczeniach IH-FS-CCSD(2,0) jako układ referencyjny stosowano *LiRb*²⁺, korzystano z funkcji referencyjnej RHF i uwzględniono korelację wszystkich elektronów w układzie. Jako uzupełnienie badań dla stanu podstawowego X¹Σ⁺, wykonano także obliczenia dla *LiRb* przy użyciu wariantów CCSD_{UHF}, CCSD(T)_{UHF}, CCSD_{RHF}, CCSD(T)_{RHF}, CCSDT-1_{RHF} oraz CCSDT-3_{RHF}, gdzie indeks dolny oznacza, z jakiej funkcji referencyjnej skorzystano. Zostały one przeprowadzone w bazie funkcyjnej unANO-RCC+, bez uwzględnienia efektów relatywistycznych.

Obliczenia CC bez uwzględnienia efektów relatywistycznych zostały wykonane z użyciem pakietu ACES II w wersji 2.7.0 [221], natomiast obliczenia IH-FS-CCSD(2,0) z użyciem lokalnego modułu podłączonego do programu ACES II. W obliczeniach IH-FS-CCSD(2,0) uwzględniających poprawkę relatywistyczną użyto pakietu GAMESS w wersji 2021 R2 Patch 1 [222] z wykorzystaniem lokalnego modułu podłączonego do tego programu.

Cząsteczka *LiRb* jest układem neutralnym o symetrii C_{∞v}, posiada zatem niezależny od przyjętego układu współrzędnych niezerowy moment dipolowy μ . Zdecydowano się na obliczenie go przy użyciu metody IH-FS-CCSD(2,0) w bazie unANO-RCC+, stosując dobrze znaną numeryczną strategię zwaną metodą skończonego pola (ang. *finite field*) [243]. Moment dipolowy μ wyprowadzono z następującego Równania:

$$\mu = -\frac{E(F) - E(-F)}{2F}, \quad (129)$$

gdzie $E(F)$ – energia układu w obecności słabego jednorodnego zewnętrznego pola elektrycznego F .

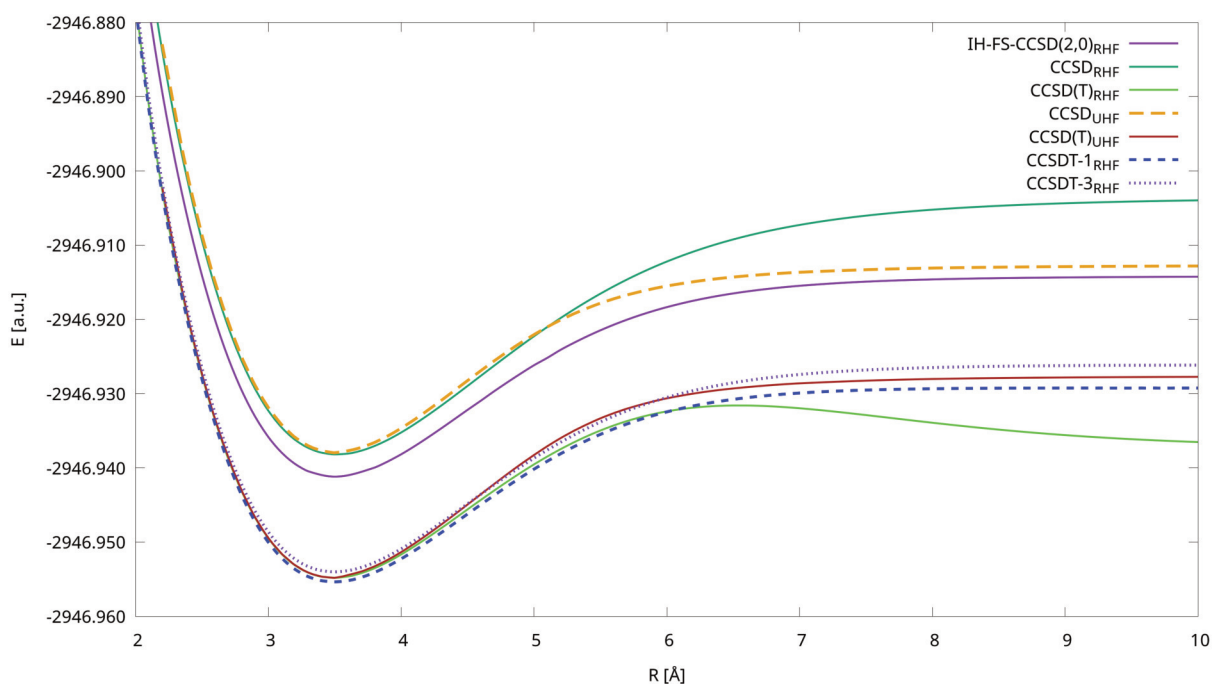
Przyjęto $F = 0.001$ a.u., wektor pola elektrycznego zwrócony był zgodnie z osią C_∞ cząsteczki *LiRb*. Obliczenia bez relatywistyki przeprowadzono przy użyciu pakietu ACES II. Wpływ efektów relatywistycznych zbadano analogiczną procedurą do tej, którą zastosowano dla stałych spektroskopowych – obliczono różnicę w momencie dipolowym obliczonym metodami CCSD w bazie funkcyjnej Sapporo-QZP-2012-diffuse oraz CCSD DK3 w bazie funkcyjnej Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse i dodano do rezultatów uzyskanych w bazie unANO-RCC+. Skorzystano z pakietu OpenMolcas [244], który pozwala na stosowanie zarówno zewnętrznego pola elektrycznego, jak i skalarnej poprawki relatywistycznej DK3.

Część wyników dla cząsteczki *LiRb* została uprzednio opublikowana w postaci artykułu w czasopiśmie *Molecules* [191]. W suplemencie do cytowanej publikacji

znajdują się także wartości energii obliczone z użyciem IH-FS-CCSD(2,0), na podstawie których sporządzono krzywe energii potencjalnej.

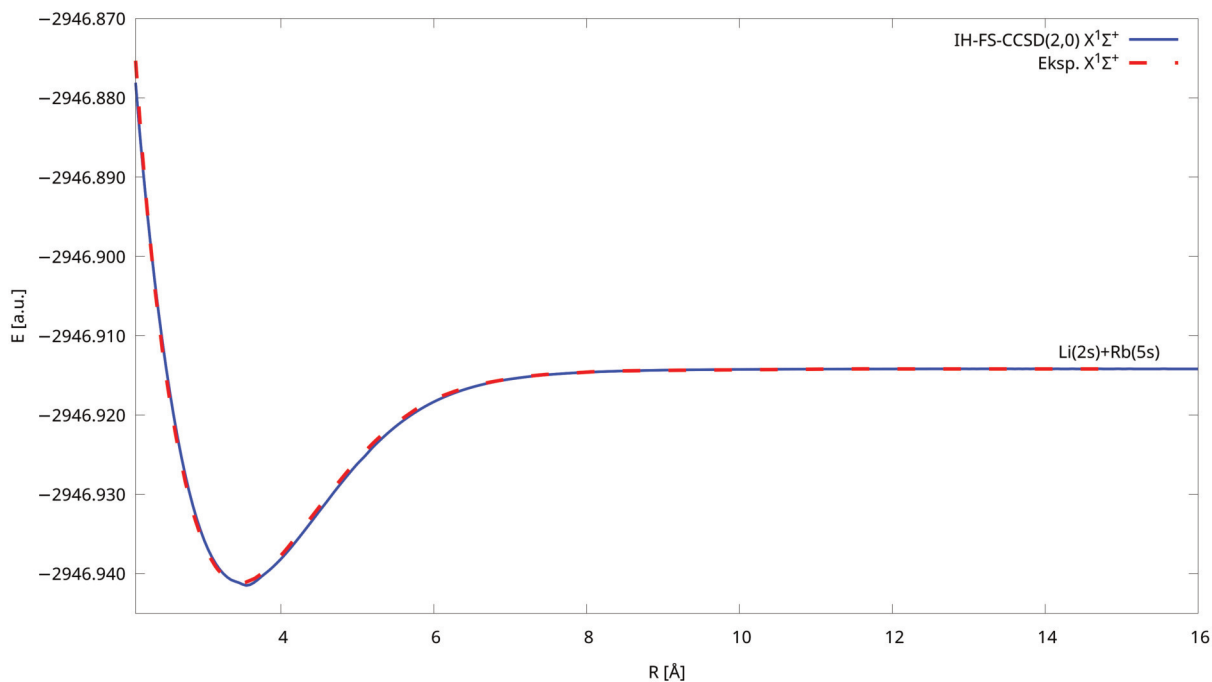
3.2.2. Stan podstawowy LiRb

Krzywe energii potencjalnej wyznaczone dla stanu podstawowego $X^1\Sigma^+$ molekuly *LiRb* zaprezentowane zostały na Rys. 12. Zostały one uzyskane różnymi wariantami metody CC w bazie funkcyjnej unANO-RCC+. Widzimy, że krzywe uwzględniające wzbudzenia potrójne mają niższą energię od krzywych zawierających tylko wzbudzenia pojedyncze i podwójne, rozpatrując jednak kształt krzywych oraz położenie minimum można zauważyć, że wariant IH-FS-CCSD(2,0) dostarcza rezultatów o porównywalnej jakości do metod CCSDT-1 czy CCSDT-3, przy dużo korzystniejszym skalowaniu. Warto również zwrócić uwagę, że krzywa uzyskana metodą CCSD(T)_{RHF} zachowuje się niefizycznie, tzn. powyżej ~ 6 Å energia jest zaniżona i nie dąży do prawidłowej granicy dysocjacji. Jest to powszechnie znane zachowanie tego wariantu metody CC, występujące dla molekuł obojętnych, które pojawia się w skutek nieiteracyjnego obliczania wzbudzeń potrójnych [245].



Rysunek 12: Krzywe energii potencjalnej dla stanu podstawowego LiRb uzyskane w bazie unANO-RCC+ z użyciem różnych wariantów metody CC.

W literaturze dostępna jest krzywa energii potencjalnej uzyskana eksperymentalnie dla stanu podstawowego *LiRb* [239]. Po odpowiednim przeskalowaniu możemy ją porównać z krzywą uzyskaną wariantem IH-FS-CCSD(2,0), co zostało przedstawione na Rys. 13. Widzimy, że metoda IH-FS-CCSD(2,0) prawidłowo odtwarza rzeczywistą krzywą energii potencjalnej dla stanu $X^1\Sigma^+$ tej molekuly.



Rysunek 13: Krzywa energii potencjalnej dla stanu podstawowego $X^1\Sigma^+$ cząsteczki *LiRb* uzyskana metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ w porównaniu z krzywą eksperymentalną [239].

Uzyskane krzywe energii potencjalnej pozwoliły na wyznaczenie stałych spektroskopowych *LiRb*. Wyznaczone stałe to: równowagowa długość wiązania R_e , głębokość studni potencjału D_e , częstość harmoniczna ω_e , poprawka anharmoniczna $\omega_e x_e$ oraz równowagowa stała rotacyjna B_e . Przedstawiono je w Tabeli 7 i porównano z dostępnymi wartościami literaturowymi, w tym ze wspomnianą pracą eksperymentalną [239].

Wyniki zaprezentowane w powyższej tabeli wskazują, że metoda IH-FS-CCSD(2,0) bardzo dobrze odtwarza eksperymentalne wartości stałych spektroskopowych – w przypadku R_e rezultaty idealnie się pokrywają. Wartości uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) są lepsze, niż wartości obliczone z pomocą wariantów uwzględniających wzbudzenia potrójne. Kluczowy jest również wkład poprawki relatywistycznej, która podnosi jakość uzyskanych wyników.

Tabela 7: Stałe spektroskopowe stanu podstawowego *LiRb*: D_e , ω_e , $\omega_e x_e$ i B_e w cm^{-1} ; R_e w Å.

Sym.	D_e	R_e	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	Źródło
Li(2s)+Rb(5s)						
$X^1\Sigma^+$	7619	3.516	194.85	1.00	0.210	CCSD _{RHF} /unANO-RCC+
	5537	3.496	205.70	1.67	0.213	CCSD _{UHF} /unANO-RCC+
	3845	3.494	194.05	1.10	0.213	CCSD(T) _{RHF} /unANO-RCC+
	5957	3.481	203.80	1.76	0.215	CCSD(T) _{UHF} /unANO-RCC+
	5698	3.495	193.68	1.10	0.213	CCSDT-1 _{RHF} /unANO-RCC+
	6055	3.497	193.81	1.09	0.213	CCSDT-3 _{RHF} /unANO-RCC+
	5886 (-43)	3.466 (-0.034)	194.53 (2.60)	1.21 (0.16)	0.216 (0.004)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ [191]^a
	5968	3.428	196.02	1.44	0.223	Teor. [228] ^b
	5917.0	3.490	195.3	1.31	0.216	Teor. [232] ^c
	5922.5	3.508	194.0	1.240	0.213	Teor. [233] ^c
		3.45				Teor. [227] ^d
		3.51			0.213	Teor. [234] ^e
	5606	3.40				Teor. [229] ^f
	5890	3.45	195			Teor. [225] ^g
	5927	3.427	191.30		0.226	Teor. [224] ^h
		3.43	194.0		0.220	Teor. [226] ⁱ
		3.497				Teor. [235] ^j
	6002	3.468	196.2			Teor. [237] ^k
	6186.4		185.731	0.9107	0.20899	Teor. [223] ^l
	5902	3.470	195.0	1.14	0.2160	Teor. [238] ^m
	5921	3.466	195.18			Eksp. [239]

^a – Główna metoda zastosowana w niniejszej pracy, czyli IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ z dodaną skalarną poprawką relatywistyczną DK3. Wartość poprawki podana jest w nawiasach.

^b – Metoda użyta w pracy [228] jest oparta na pseudopotencjałach.

^c – Metoda zastosowana w pracach [232] i [233] to MRCI.

^d – Metoda użyta w pracy [227] jest oparta na pseudopotencjałach.

^e – W pracy [234] zastosowano metodę DFT i funkcjonal PW91.

^f – Metoda użyta w pracy [229] jest oparta na pseudopotencjałach.

^g – Metoda użyta w pracy [225] jest oparta na pseudopotencjałach.

^h – W artykule [224] użyto metody diabatyzacji opracowanej przez autorów publikacji.

ⁱ – Metoda użyta w pracy [226] jest oparta na pseudopotencjałach.

^j – W pracy [235] skorzystano z metody MBPT4.

^k – W pracy [237] użyto metody CCSDT.

^l – W publikacji [223] zastosowano metodę perturbacyjną, opartą na półempirycznych krzywych energii potencjalnej.

^m – W pracy [238] użyto hybrydowego podejścia, łączącego różne warianty metody CC oraz pseudopotencjały, tzn. obliczenia CCSD(T) prowadzone w największej bazie funkcyjnej + poprawka CCSDT obliczona w mniejszej bazie + poprawka CCSDTQ obliczona w mniejszej bazie z zamrożeniem orbitali rdzenia.

Obliczono także wartość momentu dipolowego μ dla stanu podstawowego *LiRb* metodą IH-FS-CCSD(2,0). Uzyskaną wartość porównano w Tabeli 8 z dostępną literaturą, w tym z dwoma wynikami eksperymentalnymi [246, 247]. Ponownie uzyskano wynik o jakości bliskiej wariantom CC, które uwzględniają wzbudzenia potrójne, w szczególności pełnemu wariantowi CCSDT [237, 248].

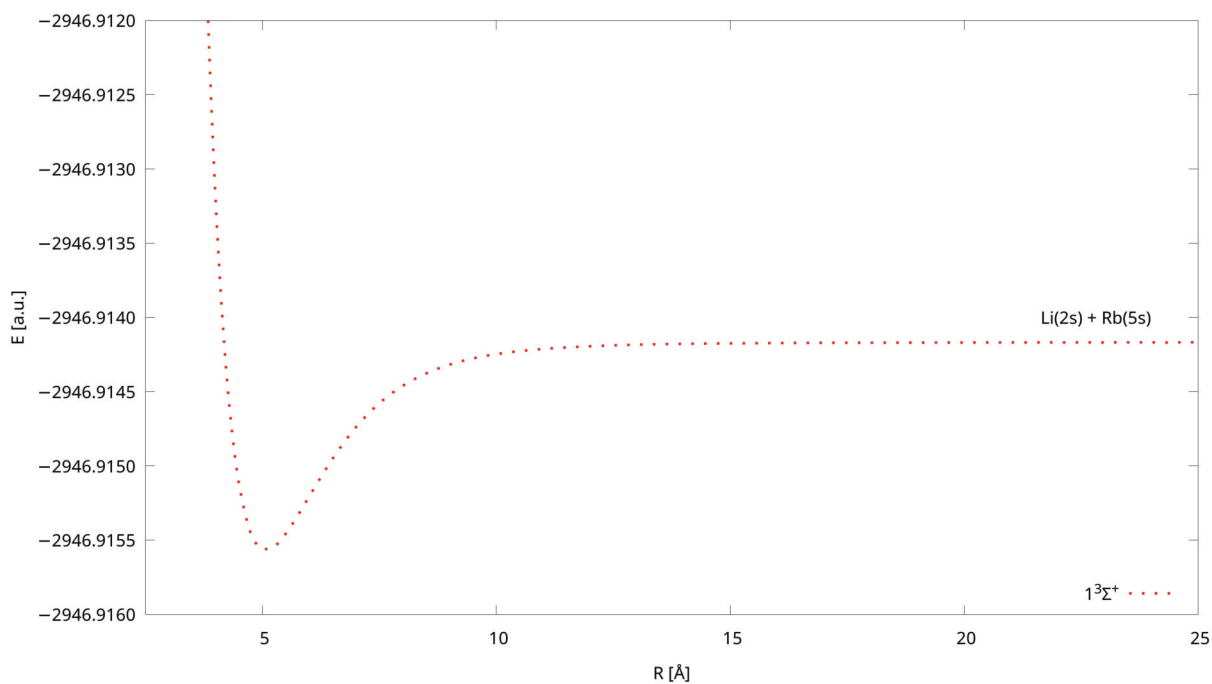
Tabela 8: Moment dipolowy stanu podstawowego molekuly *LiRb*.

Sym.	μ (Debaj)	Źródło
$X^1\Sigma^+$	4.01 (-0.38)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ [191]^a
	4.42	MBPT4 [235]
	4.84	CCSD [235]
	4.66	CCSD(T) [235]
	4.34	CCSD(T) + relat. [235]
	4.14	CCSD(T) [249]
	3.99	CCSD(T) [5]
	4.00	CCSD(T) [238]
	4.046	CCSDT [248]
	4.06	CCSDT [237]
	4.58	MRCI [232]
	4.168	Oparta na pseudopotencjale, wariant A [227]
	4.142	Oparta na pseudopotencjale, wariant B [227]
	4.13	Oparta na pseudopotencjale [225]
	4.78	Oparta na pseudopotencjale [250]
	4.46	Oparta na pseudopotencjale [251]
	4.165	Oparta na pseudopotencjale [252]
	4.78	Oparta na pseudopotencjale [228]
	4.40	DFT/PW91 [234]
	4.05	Eksperyment [246]
	4.1	Eksperyment [247]

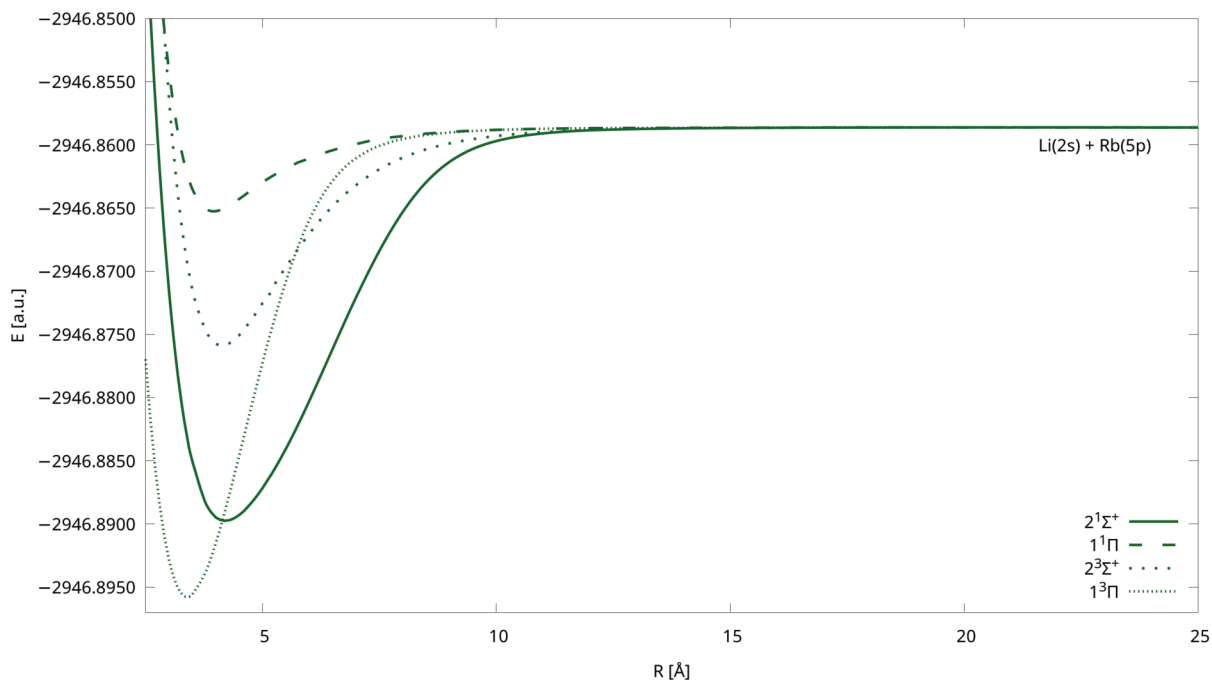
^a – Główna metoda zastosowana w niniejszej pracy, czyli IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ z dodaną skalarną poprawką relatywistyczną DK3. Wartość poprawki podana jest w nawiasach.

3.2.3. Stany wzbudzone LiRb

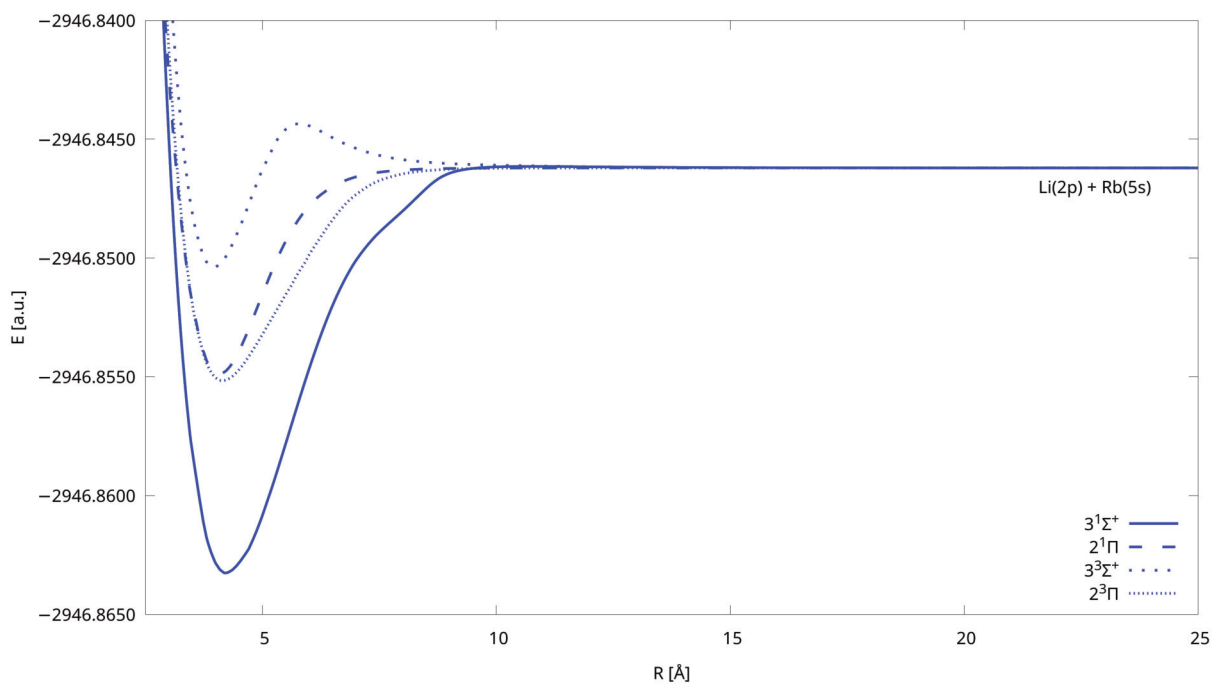
Wykonano obliczenia dla 21 najniższej leżących singletowych oraz trypletowych stanów wzbudzonych molekuly *LiRb* o symetrii Σ^+ , Π oraz Δ , należących do 6 granic dysocjacji. Uzyskane krzywe energii potencjalnej przedstawione zostały na Rys. 14-19. Krzywe przypisane do każdej z granic dysocjacji wyróżnione zostały osobnym kolorem, a stany o danej symetrii i multipletowości scharakteryzowano odpowiednimi stylami krzywych.



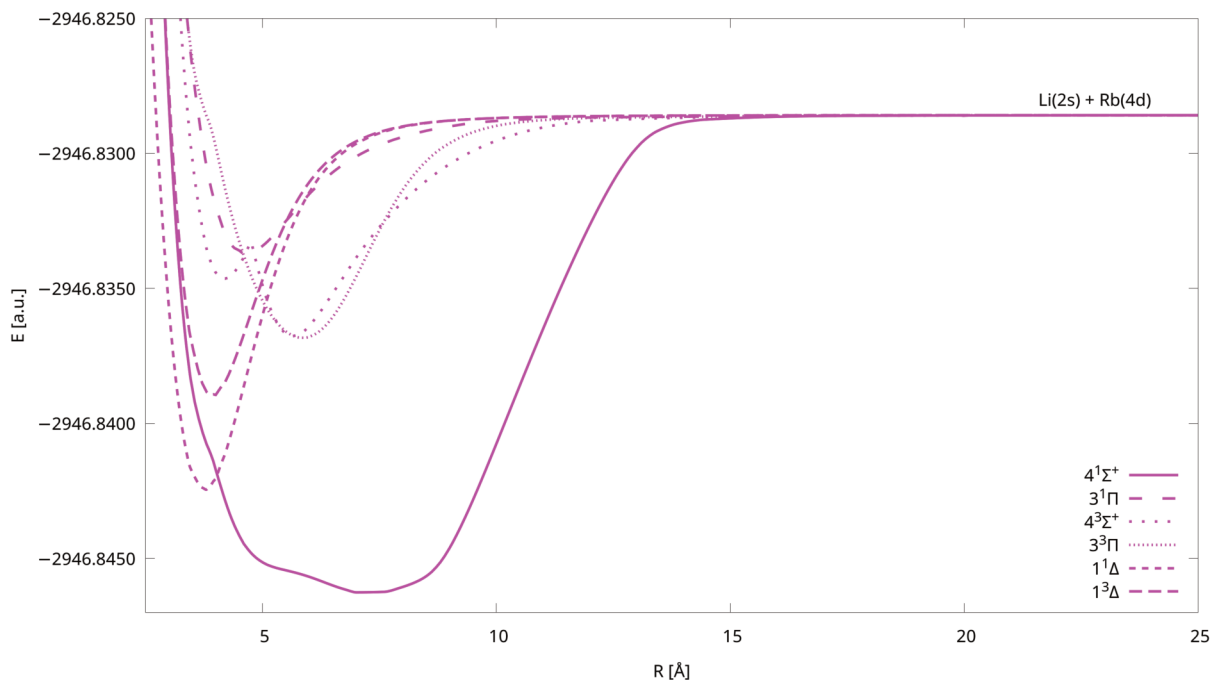
Rysunek 14: Krzywa energii potencjalnej LiRb uzyskana metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanu $1^3\Sigma^+$ dysocjującego na $\text{Li}(2s) + \text{Rb}(5s)$.



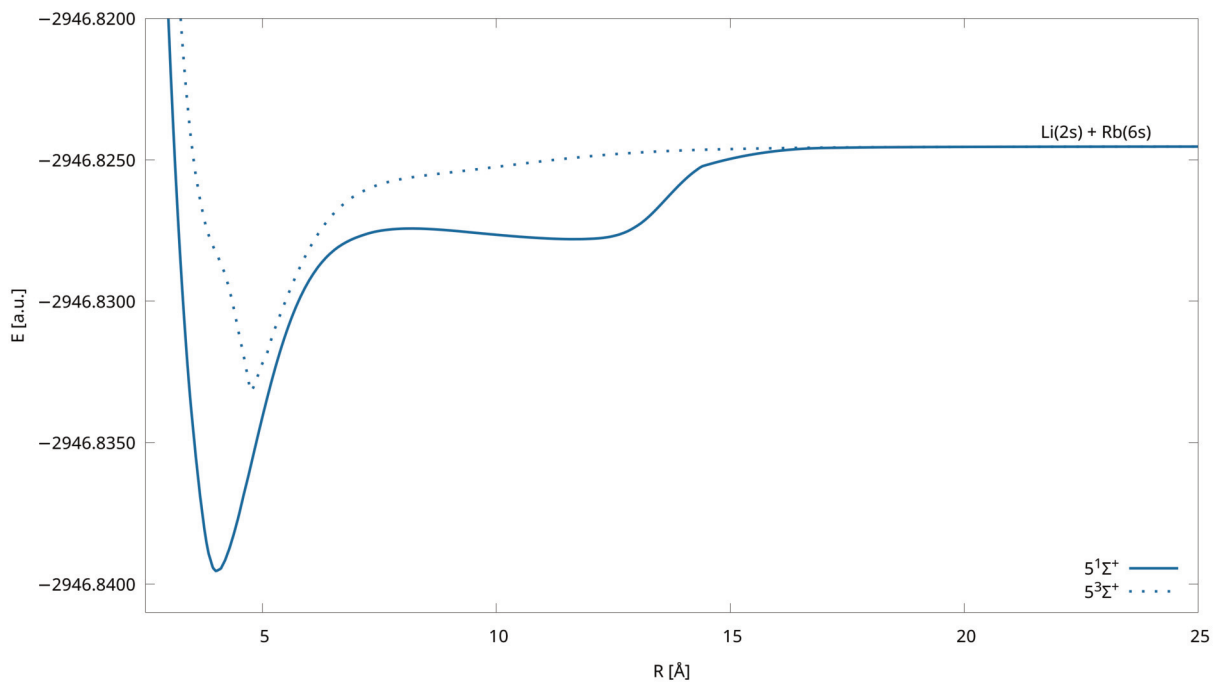
Rysunek 15: Krzywe energii potencjalnej LiRb uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $\text{Li}(2s) + \text{Rb}(5p)$.



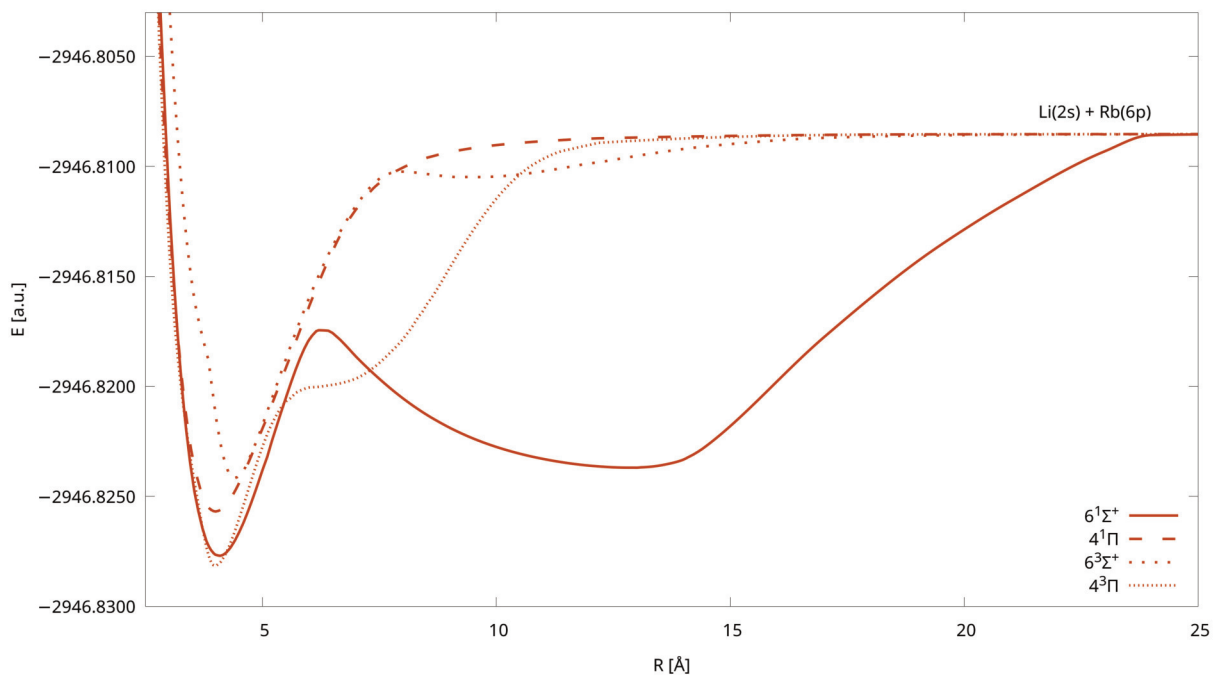
Rysunek 16: Krzywe energii potencjalnej LiRb uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na Li(2p)+Rb(5s).



Rysunek 17: Krzywe energii potencjalnej LiRb uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na Li(2s)+Rb(4d).



Rysunek 18: Krzywe energii potencjalnej LiRb uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na Li(2s)+Rb(6s).

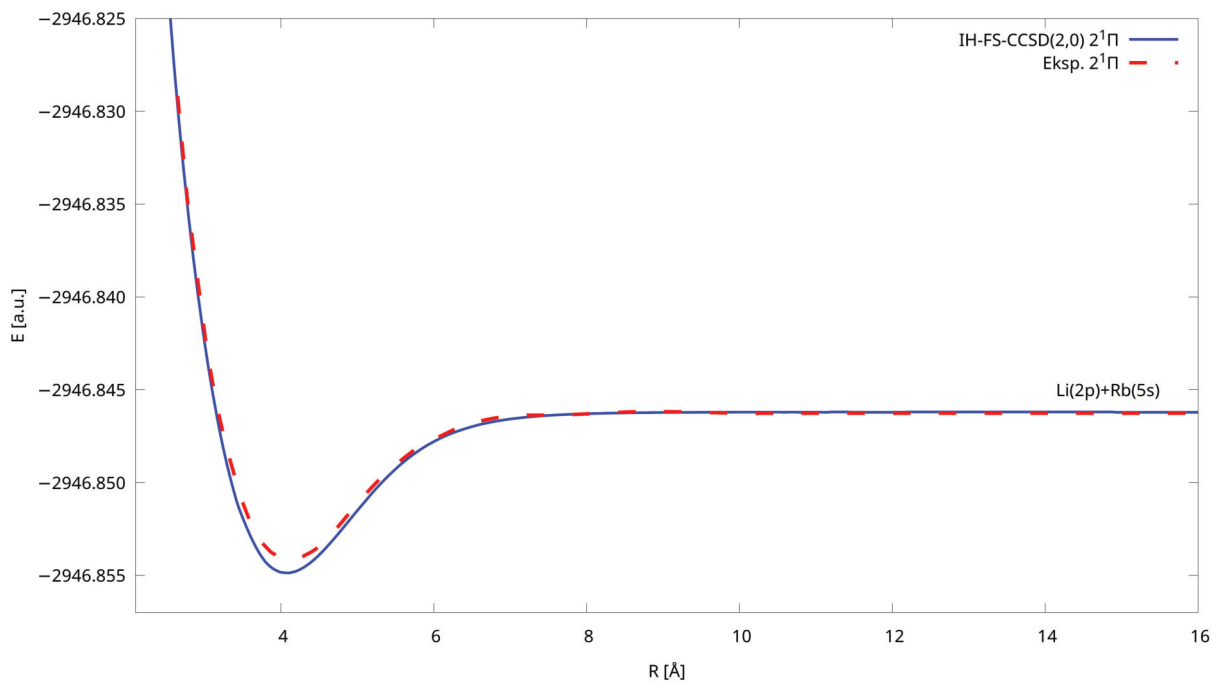


Rysunek 19: Krzywe energii potencjalnej LiRb uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na Li(2s)+Rb(6p).

Uzyskane krzywe energii potencjalnej są gładkie w całym zakresie odległości międzyatomowych. Krzywe przedstawione na Rys. 14 oraz 15 prezentują standardowy kształt funkcji Morse'a, jednak począwszy od stanu $3^3\Sigma^+$ zaprezentowanego na Rys. 16 widzimy częściową deformację i falowanie wyżej

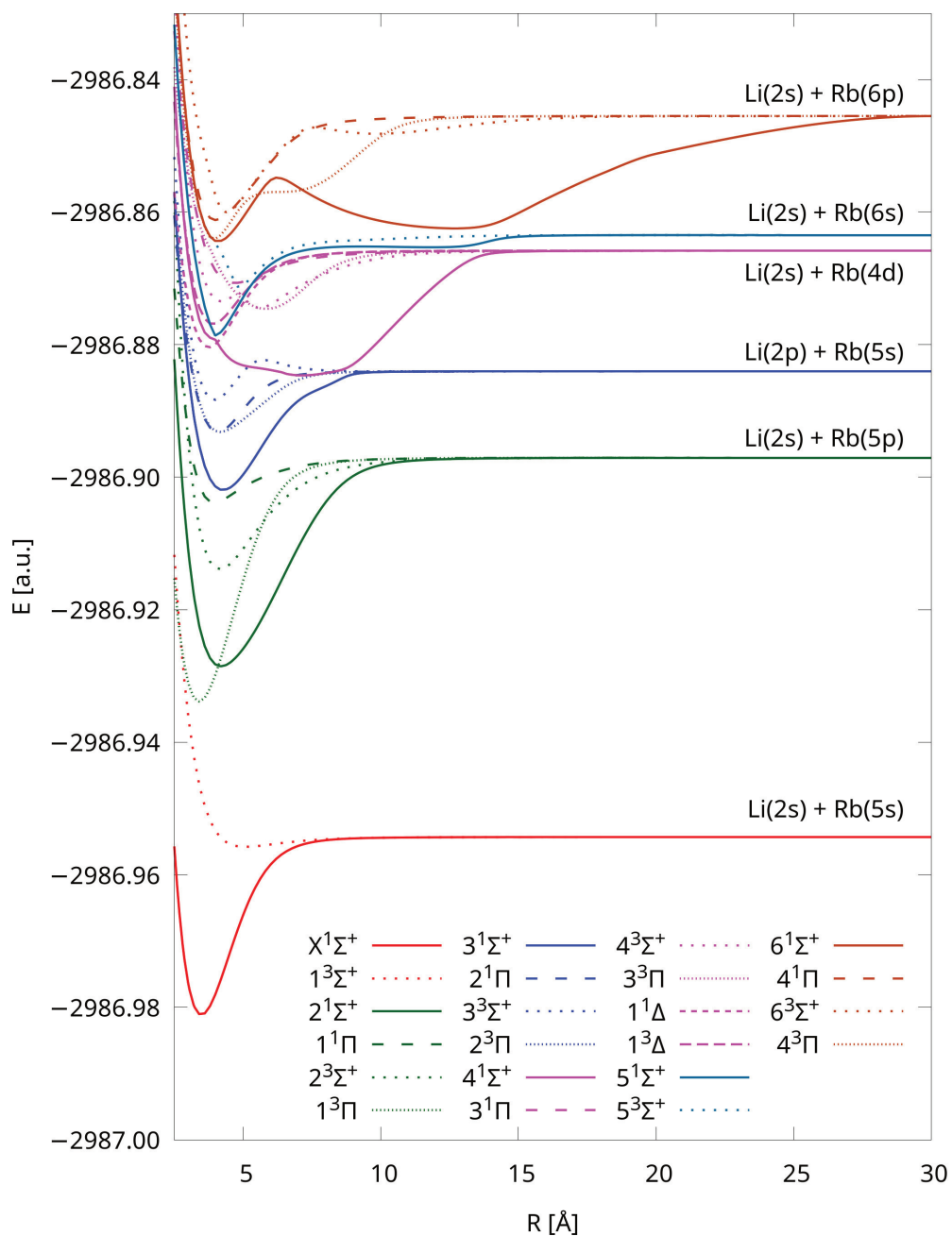
leżących krzywych, co wynika ze zjawiska unikania przecięcia się krzywych o tej samej symetrii i multipletowości. W szczególności uwagę zwracają nietypowo szerokie studnie potencjału dla stanów $4^1\Sigma^+$ na Rys. 17 czy $6^1\Sigma^+$ na Rys. 19. Kształty krzywych są jednak zgodne z tymi przedstawionymi np. w publikacji [228], a więc jest to po prostu charakterystyka cząsteczki *LiRb*. Większość przedstawionych krzywych energii potencjalnej posiada jedno minimum, krzywe dla stanów $4^3\Sigma^+$, $5^1\Sigma^+$, $6^1\Sigma^+$ oraz $6^3\Sigma^+$ mają natomiast po dwa minima. Brak jest stanów repulsyjnych.

Na Rys. 20 porównano krzywą energii potencjalnej uzyskaną dla stanu $2^1\Pi$ z dostępną krzywą eksperymentalną po odpowiednim jej przeskalowaniu [240]. Widzimy dobrą zgodność dla kształtu przedstawionej krzywej, ale różni się ona w niewielkim stopniu głębokością studni potencjału. Przedstawiona na Rys. 20 krzywa nie zawiera jednak poprawki relatywistycznej DK3, gdyż uwzględniana jest ona dopiero na etapie wyznaczania stałych spektroskopowych. W dalszej części tego podrozdziału przedstawione zostaną wartości stałych i zobaczymy tam bardzo dobrą zgodność wartości D_e po dodaniu obliczonej skalarnej poprawki DK3.



Rysunek 20: Krzywa energii potencjalnej dla stanu $2^1\Pi$ LiRb uzyskana metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ w porównaniu z krzywą eksperymentalną [240].

Na Rys. 21 przedstawiono krzywe energii potencjalnej cząsteczki *LiRb* wyznaczone dla stanu podstawowego i stanów wzbudzonych uzyskane z użyciem metody IH-FS-CCSD(2,0) w bazie funkcyjnej Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse z uwzględnieniem poprawki relatywistycznej DK3. Posłużyły one do wyznaczenia wartości wkładu poprawki relatywistycznej do uzyskanych stałych spektroskopowych. Kształt uzyskanych krzywych nie różni się w dużym stopniu od tych uzyskanych w bazie unANO-RCC+.



Rysunek 21: Krzywe energii potencjalnej LiRb uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse. Rysunek na podstawie [191].

W Tabeli 9 zaprezentowano stałe spektroskopowe wyznaczone dla stanów wzbudzonych cząsteczki *LiRb*. Zostały one porównane z dostępnymi wartościami literaturowymi, zarówno teoretycznymi, jak i wyznaczonymi eksperymentalnie.

Tabela 9: Stałe spektroskopowe stanów wzbudzonych *LiRb*: D_e , T_e , ω_e , $\omega_e x_e$ i B_e w cm^{-1} ; R_e w Å.

Sym.	D_e	T_e	R_e	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	Źródło
Li ⁺ +Rb(5s)							
1 ³ Σ ⁺	290 (-15)	5592 (-32)	4.993 (0.014)	43.11 (-0.93)	1.84 (0.00)	0.104 (-0.001)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ [191]^a
	276	5693	5.126	40.13	17.46	0.098	Teor. [228] ^b
	282.4		5.141	39.1	0.85	0.096	Teor. [232] ^c
	238	5568	5.23				Teor. [229] ^d
	273	5696	5.214	42.12			Teor. [224] ^e
		5678	4.064	41.2		0.100	Teor. [226] ^f
	276	5626	5.142	41.0	1.60	0.0984	Teor. [238] ^g
	277.2	5650.5	5.140	40.548			Eksp. [239, 240]
Li(2s)+Rb(5s)							
2 ¹ Σ ⁺	7003 (170)	11594 (305)	4.166 (-0.034)	120.03 (2.70)	0.54 (0.04)	0.150 (0.002)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ [191]^a
	7053	11654	4.137	118.78	1.04	0.153	Teor. [228] ^b
	7039.6		4.201	116.5	0.56	0.147	Teor. [232] ^c
	7044	11650	4.132	119.66			Teor. [224] ^e
		11639	4.138	119.6		0.152	Teor. [226] ^f
		11614	4.16				Teor. [231] ^h
		11674	4.15				Teor. [231] ⁱ
	6987.4109		4.1819				Teor. [236] ^j
				117.3	0.36		Eksp. [242]
1 ¹ Π	1529 (70)	17069 (407)	3.905 (-0.057)	117.44 (4.78)	3.05 (0.23)	0.171 (0.005)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ [191]^a
	1461	17245	3.873	116.12	2.92	0.175	Teor. [228] ^b
	1415.9	17578.4	3.969	113.8	2.750	0.1651	Teor. [233] ^c
	1363	17717	3.89				Teor. [229] ^d
		17205	3.813	140.5		0.179	Teor. [226] ^f
	1634	17110.406	3.8751	122.2			Eksp. [240]
2 ³ Σ ⁺	3940 (152)	14657 (323)	4.107 (-0.020)	133.64 (0.83)	1.42 (-0.04)	0.154 (0.001)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ [191]^a
	3969	14737	4.058	128.63	1.09	0.159	Teor. [228] ^b
	3997.2		4.133	128.7	0.97	0.152	Teor. [232] ^c
	3999	14983	4.08				Teor. [229] ^d
	3963	14742	4.058	129.66			Teor. [224] ^e
		14719	4.064	129.9		0.157	Teor. [226] ^f
1 ³ Π	8359 (202)	10237 (273)	3.382 (-0.016)	190.19 (1.87)	0.74 (0.08)	0.227 (0.002)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ [191]^a
	8457	10249	3.338	192.0	0.860	0.235	Teor. [228] ^b
	8482	10604	3.32				Teor. [229] ^d
		10233	3.348	191.7		0.232	Teor. [226] ^f
		10232	3.44				Teor. [231] ^h
		10383	3.38				Teor. [231] ⁱ

Tabela 9: Kont.

Sym.	D _e	T _e	R _e	ω _e	ω _e x _e	B _e	Źródło
Li(2s)+Rb(5s)							
3 ¹ Σ ⁺	3588 (-155)	17212 (111)	4.228 (0.021)	115.16 (-3.35)	0.66 (-0.05)	0.146 (-0.001)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ [191]^a
	3494	17382	4.243	114.24	1.22	0.145	Teor. [228] ^b
	3120	17450	4.36				Teor. [229] ^d
	3485	17377	4.243	111.67			Teor. [224] ^e
		17348	4.257	113.0		0.144	Teor. [226] ^f
	3601	17230.571	4.2834	113.8			Eksp. [240]
				115.4	0.36		Eksp. [242]
2 ¹ Π	1774 (-145)	19026 (101)	4.091 (0.017)	122.53 (-2.10)	1.26 (0.02)	0.156 (-0.001)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ [191]^a
	1639	19235	4.084	122.08	1.83	0.157	Teor. [228] ^b
	671	19321	4.11				Teor. [229] ^d
		19201	4.101	141.7		0.155	Teor. [226] ^f
	1743	19089.88	4.115	120.5			Eksp. [240]
3 ³ Σ ⁺	409 (-506)	20390 (462)	3.932 (-0.022)	136.51 (1.87)	1.68 (0.09)	0.168 (0.002)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ [191]^a
	362	20513	3.904	136.61	1.82	0.171	Teor. [228] ^b
		20900	3.88				Teor. [229] ^d
	364	20516	3.904	136.60			Teor. [224] ^e
2 ³ Π	1583 (-476)	19217 (432)	4.128 (-0.016)	104.46 (-0.63)	1.61 (0.23)	0.152 (0.001)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ [191]^a
	1411	19484	4.100	103.3	1.820	0.156	Teor. [228] ^b
	1188	19838	4.15				Teor. [229] ^d
		19484	4.115	39.4		0.160	Teor. [226] ^f
				195.1	0.84		Eksp. [242]

Tabela 9: Kont.

Sym.	D _e	T _e	R _e	ω_e	$\omega_e x_e$	B _e	Źródło
Li(2s)+Rb(5s)							
4 ¹ Σ ⁺	4090 (200)	21255 (431)	7.635 (0.380)	33.92 (-1.00)	1.16 (0.36)	0.045 (-0.004)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ [191]^a
	3998	21326	7.671	41.27	0.10	0.044	Teor. [228] ^b
	3776	21924	5.08				Teor. [229] ^d
	3998	21324	7.672	40.83			Teor. [224] ^e
3 ¹ Π	1190 (66)	24155 (566)	4.573 (-0.060)	82.82(2.90)	1.28 (0.05)	0.124 (0.003)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ [191]^a
	989	24335	4.570	81	1.34	0.125	Teor. [228] ^b
	918	24780	4.55				Teor. [229] ^d
		24295	4.582	116.8		0.124	Teor. [226] ^f
1 ¹ Δ	3209 (156)	22135 (475)	3.709 (-0.022)	142.39 (2.26)	1.08 (-0.04)	0.189 (0.002)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ [191]^a
	3063	22277	3.714	143.2	1.6	0.19	Teor. [228] ^b
	3028	22671	3.72				Teor. [229] ^d
		22275	7.031	141.7		0.188	Teor. [226] ^f
4 ³ Σ ⁺	1653 (324)	23692 (308)	4.165 (-0.016)	134.98 (7.92)	8.91 (2.78)	0.150 (0.001)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ [191]^a
1. min.	1527	23797	4.137	117.85	1.74	0.153	Teor. [228] ^b
	2745	22954	3.83				Teor. [229] ^d
	1526	23798	4.137	117.83			Teor. [224] ^e
	2745		3.83				Teor. [230] ^k
4 ³ Σ ⁺	2130 (331)	23215 (301)	5.457 (-0.193)	109.29 (16.09)	2.81 (1.06)	0.087 (0.006)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ [191]^a
2. min.	1983	23340	5.433	109.58	1.74	0.088	Teor. [228] ^b
				106.3	2.4		Eksp. [241]
3 ³ Π	2172 (361)	23174 (272)	5.651 (-0.205)	70.32 (4.62)	0.09 (-0.03)	0.081 (0.005)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ [191]^a
	2055	23269	5.661	74.29	1.09	0.081	Teor. [228] ^b
	2303	23395	5.47				Teor. [229] ^d
				70.5	0.19		Eksp. [241]
1 ³ Δ	2413 (145)	22932 (487)	3.932 (-0.031)	135.37 (3.51)	1.41 (-0.04)	0.168 (0.002)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ [191]^a
	2294	23046	3.878	133.5	1.67	0.174	Teor. [228] ^b
	2319	23379	3.86				Teor. [229] ^d
		23029	7.329	133.5		0.173	Teor. [226] ^f

Tabela 9: Kont.

Sym.	D _e	T _e	R _e	ω _e	ω _e x _e	B _e	Źródło
Li(2s)+Rb(5s)							
5 ¹ Σ ⁺	3382 (86)	22583 (276)	4.006 (-0.018)	201.98 (14.73)	4.86 (0.48)	0.162 (0.001)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ [191]^a
1. min.	3360	22702	3.962	211.81	7.07	0.167	Teor. [228] ^b
	2270	23979	4.14				Teor. [229] ^d
	3316	22743	4.031	206.78			Teor. [224] ^e
5 ¹ Σ ⁺	480 (-237)	25483 (598)	11.524 (0.160)	12.65 (-4.37)	0.70 (0.24)	0.019 (-0.001)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ [191]^a
2. min.	598	25473	11.650	13.10	7.07	0.019	Teor. [228] ^b
5 ³ Σ ⁺	1935 (46)	24028 (315)	4.724 (-0.057)	210.11 (-9.16)	12.40 (-1.35)	0.117 (0.003)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ [191]^a
	1964	24106	4.740	215.11	43.55	0.116	Teor. [228] ^b
	1914	24335	4.66				Teor. [229] ^d
	1960	24108	4.681	216.07			Teor. [224] ^e
Li(2s)+Rb(5s)							
6 ¹ Σ ⁺	4471 (184)	25130 (302)	4.055 (-0.022)	132.59 (1.01)	0.79 (-0.07)	0.158 (0.001)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ [191]^a
1. min.	4438	25330	4.021	132.28	0.86	0.162	Teor. [228] ^b
	4559	25556	4.00				Teor. [229] ^d
	4433	25323	4.021	134.22			Teor. [224] ^e
6 ¹ Σ ⁺	3420 (92)	26179 (392)	12.847 (-0.128)	21.61 (2.30)	-0.04 (0.05)	0.016 (0.001)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ [191]^a
2. min.	3502	26266	12.666	22.38	0.86	0.016	Teor. [228] ^b
4 ¹ Π	3902 (136)	25697 (348)	3.968 (-0.030)	129.77 (1.99)	1.21 (-0.02)	0.165 (0.002)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ [191]^a
	3918	25850	3.936	127.0	1.52	0.169	Teor. [228] ^b
		25839	3.971	129.8		0.165	Teor. [226] ^f
6 ³ Σ ⁺	3514 (81)	26085 (403)	4.368 (-0.032)	169.63 (0.59)	3.14 (-0.15)	0.136 (0.002)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ [191]^a
1. min.	3598	26170	4.343	175.31	6.02	0.139	Teor. [228] ^b
	3645	26469	4.36				Teor. [229] ^d
	3569	26200	4.365	176.23			Teor. [224] ^e
6 ³ Σ ⁺	420 (-11)	29179 (496)	9.264 (0.054)	22.51 (-0.04)	0.028 (-0.01)	0.030 (-0.001)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ [191]^a
2. min.	444	29324	9.560	19.35	6.02	0.028	Teor. [228] ^b
4 ³ Π	4437 (129)	25162 (355)	3.953 (-0.038)	182.95 (-2.55)	3.75 (-0.73)	0.166 (0.003)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ [191]^a
	4483	25285	3.941	198.74	14.44	0.168	Teor. [228] ^b

^a – Główna metoda zastosowana w niniejszej pracy, czyli IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ z dodaną skalarną poprawką relatywistyczną DK3. Wartość poprawki podana jest w nawiasach.

^b – Metoda użyta w pracy [228] jest oparta na pseudopotencjałach.

^c – Metoda zastosowana w pracach [232] i [233] to MRCI.

^d – Metoda użyta w pracy [229] jest oparta na pseudopotencjałach.

^e – W artykule [224] użyto metody diabatyzacji opracowanej przez autorów publikacji.

^f – Metoda użyta w pracy [226] jest oparta na pseudopotencjałach.

^g – W pracy [238] użyto hybrydowego podejścia, łączącego różne warianty metody CC oraz pseudopotencjały, tzn. obliczenia CCSD(T) prowadzone w największej bazie funkcyjnej + poprawka CCSDT obliczona w mniejszej bazie + poprawka CCSDTQ obliczona w mniejszej bazie z zamrożeniem orbitali rdzenia.

^h – Pierwsza metoda użyta w pracy [231] to relatywistyczny wariant metody FS-MRCCSD w sektorze (2,0) zaimplementowany w pakiecie obliczeniowym DIRAC [253].

ⁱ – Druga metoda użyta w pracy [231] jest oparta na pseudopotencjałach.

^j – W pracy [236] wykorzystano algorytm genetyczny dopasowany do danych eksperymentalnych.

^k – Metoda użyta w pracy [230] jest oparta na pseudopotencjałach.

Porównanie otrzymanych w niniejszej pracy wartości stałych spektroskopowych ograniczono do najistotniejszych prac teoretycznych spośród wszystkich cytowanych w Tabeli 9, tj. publikacji Jendoubi i in. [228], w której wykorzystano

metodę opartą na pseudopotencjałach (wyłącznie ta praca zawiera wartości dla wszystkich wyznaczonych w niniejszej rozprawie stanów elektronowych cząsteczki *LiRb*), publikacji Kozlov i in. [231], w której korzystano z relatywistycznego wariantu metody FS-MRCCSD w sektorze (2,0) (jednak uzyskano wyniki tylko dla dwóch stanów) oraz publikacji Ladjimi i Tomzy [238], w której zbadano stan podstawowy i stan $1^3\Sigma^+$, wykorzystując hybrydowy wariant metody CC i pseudopotencjały, a dokładniej przeprowadzono obliczenia CCSD(T) w poszerzonej wersji bazy funkcyjnej aug-cc-pwCV5Z wraz z poprawką CCSDT obliczoną w mniejszej bazie aug-cc-pwCVTZ oraz poprawką CCSDTQ obliczoną w bazie aug-cc-pwCVTZ z zamrożeniem orbitali rdzenia, ponadto orbitale rdzenia dla atomu *Rb* były zastąpione pseudopotencjałem.

Kluczowe jest również porównanie z wartościami wyznaczonymi eksperymentalnie i właśnie od tego rozpoczniemy omówienie uzyskanych rezultatów, poprzez obliczenie średniego błędu bezwzględnego (ang. *mean absolute error* – MAE) dla stanów wzbudzonych. Uwzględnione zostaną wartości z następujących prac eksperymentalnych: [239, 240] dla stanów $1^3\Sigma^+$, $1^1\Pi$, $2^1\Pi$ oraz $3^1\Sigma^+$, [241] dla stanów $4^3\Sigma^+$ oraz $3^3\Pi$, a także [242] dla stanów $2^1\Sigma^+$, $2^3\Pi$ oraz $3^1\Sigma^+$ (dla ostatniego stanu wyłącznie wartość $\omega_e x_e$). Otrzymane wartości MAE to kolejno: 40 cm⁻¹ dla D_e , 46 cm⁻¹ dla T_e , 0.064 Å dla R_e , 15.29 cm⁻¹ dla ω_e oraz 0.42 cm⁻¹ dla $\omega_e x_e$. Obserwujemy zatem dobrą zgodność ze stałymi spektroskopowymi wyznaczonymi eksperymentalnie. Porównywalną analizę dla innej pracy teoretycznej, która byłaby statystycznie istotna, można przeprowadzić jedynie dla danych pochodzących z publikacji [228]. Otrzymane w analogiczny sposób wartości MAE dla danych z cytowanej publikacji prezentują się następująco: 96 cm⁻¹ dla D_e , 118 cm⁻¹ dla T_e , 0.022 Å dla R_e , 15.01 cm⁻¹ dla ω_e oraz 0.80 cm⁻¹ dla $\omega_e x_e$. Widzimy, że w przypadku D_e , T_e oraz $\omega_e x_e$, rezultaty uzyskane w niniejszej rozprawie metodą IH-FS-CCSD(2,0) lepiej zgadzają się z wartościami eksperymentalnymi, dla R_e lepsze wyniki uzyskano w pracy [228], a dla ω_e wartości MAE są porównywalne – względna procentowa różnica wynosi około 1.9%. Wyniki te nie są zaskoczeniem, gdyż metody oparte na pseudopotencjałach pozwalają na otrzymanie bardzo dokładnych wyników w pobliżu równowagowych długości wiązania, lecz ze względu na zastąpienie elektronów rdzenia pseudopotencjałem oraz korelację wyłącznie elektronów walencyjnych, nie są one w stanie poprawnie odtworzyć krzywych energii potencjalnej dla odległości znacznie oddalonych od minimum. Użyta w tych badaniach metoda IH-FS-CCSD(2,0) wykazuje dobrą dokładność w całym zakresie odległości międzyatomowych.

Porównując rezultaty uzyskane w niniejszej rozprawie dla stanów $2^1\Sigma^+$ oraz $1^3\Pi$ z wartościami otrzymanymi z użyciem relatywistycznego wariantu metody FS-MRCCSD w sektorze (2,0) z publikacji [231], możemy zauważyć wyjątkowo dobre podobieństwo – względne różnice procentowe dla stałych spektroskopowych nie przekraczają 0.2%, z wyjątkiem wartości R_e dla stanu $1^3\Pi$, gdzie różnica wynosi poniżej 2%. Porównanie uzyskanych rezultatów dla stanu $1^3\Sigma^+$ z zaawansowanym hybrydowym wariantem metody CC, w którym uwzględniono wzbudzenia poczwórne [238], prezentuje się jednak nieco gorzej, ponieważ model IH-FS-CCSD(2,0) uwzględnia jedynie wzbudzenia podwójne. Średni procentowy błąd bezwzględny (ang. *mean absolute percentage error* – MAPE), obliczony dla wszystkich stałych spektroskopowych tego stanu, wynosi 5.7%. Warto jednak

zaznaczyć, że zastosowana w cytowanej pracy metoda nie może być stosowana do badania innych stanów cząsteczki *LiRb* oprócz $X^1\Sigma^+$ oraz $1^3\Sigma^+$.

Warto także zwrócić uwagę na uwzględnione w tych badaniach skalarne poprawki relatywistyczne, które podane zostały w nawiasach w Tabeli 9. Nie wykazują one regularności – ich wartości oscylują w zależności od stanów i stałych spektroskopowych. W niektórych przypadkach stanowią mniej niż 1% wartości danej stałej spektroskopowej, dla przykładu dla T_e dla $1^3\Sigma^+$ lub dla R_e dla $1^3\Delta$. W innych przypadkach poprawka DK3 dostarcza wkładu większego, niż 50% obliczonej wartości, np. dla D_e dla stanu $3^3\Sigma^+$ poprawka stanowi aż -506 cm^{-1} względem obliczonej nierelatywistycznej stałej 915 cm^{-1} . Podobnie jak w przypadku kationu molekularnego *LiRb*⁺, efekty relatywistyczne nie mogą być pominięte ze względu na obecność ciężkiego atomu rubidu. Z tego względu ich wkład w energię dimeru *LiRb* powinien być zawsze uwzględniany.

Podsumowując, wymiarowo ekstensywna metoda IH-FS-CCSD(2,0) została zastosowana do uzyskania dokładnych krzywych energii potencjalnej oraz stałych spektroskopowych stanu podstawowego i 21 najniżej leżących stanów wzbudzonych cząsteczki *LiRb*. Funkcję referencyjną wyznaczono metodą RHF dla całego zakresu odległości międzyatomowych oraz korelowano wszystkie elektrony w układzie. Uwzględniono wpływ efektów relatywistycznych na uzyskane stałe spektroskopowe. Porównując uzyskane wyniki z badaniami eksperymentalnymi, można wywnioskować, że są one bliskie względem cytowanych wartości. Zatem, rezultaty uzyskane przy użyciu metody IH-FS-CCSD(2,0), w przypadku braku danych eksperymentalnych, można traktować jako wartości referencyjne. Ponadto, uzyskane tutaj dane pozwalają kompleksowo scharakteryzować własności molekularne cząsteczki *LiRb* i mogą zostać zastosowane w przyszłych badaniach eksperymentalnych czy w badaniach w warunkach ultrazimnych.

3.3. Kation molekularny *LiMg*⁺

Trzecim z układów analizowanych w niniejszej rozprawie jest kation molekularny *LiMg*⁺. Układ ten jest zbudowany z metali 1. i 2. grupy układu okresowego, posiada on dwa elektrony walencyjne. Przegląd literatury dotyczący krzywych energii potencjalnej oraz stałych spektroskopowych wyznaczonych dla kationu molekularnego *LiMg*⁺ obejmuje szereg badań teoretycznych oraz jedno badanie eksperymentalne, w którym wyznaczono częstość harmoniczną ω_e , a także poprawkę anharmoniczną $\omega_e x_e$ dla stanu podstawowego $X^1\Sigma^+$ [254]. Zastosowane metody w dotychczasowych badaniach teoretycznych to: metoda perturbacyjna Møllera-Plesseta drugiego rzędu (MP2) w pracach sprzed ponad trzech dekad [255, 256], metoda MRCI w różnych wariantach [257, 258], metoda oparta na pseudopotencjałach [259], a także różne warianty metody CC [218, 258, 260].

3.3.1. Metody obliczeniowe zastosowane dla *LiMg*⁺

Kation molekularny *LiMg*⁺ to pierwszy układ będący połączeniem metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, do badań którego zastosowano metodę IH-FS-CCSD(2,0). Obliczenia wykonano przy użyciu bazy funkcyjnej unANO-RCC+. Schemat konstruowania tej bazy został omówiony przy okazji podrozdziału dotyczącego kationu molekularnego *LiRb*⁺. Wykładniki dodanych funkcji dyfuzyjnych dla atomów *Li* oraz *Mg* zostały przedstawione w Tabeli 10, są

to po dwie dodane funkcje dyfuzyjne dla funkcji typu s, p oraz d zarówno dla atomu *Li*, jak i dla atomu *Mg*. Stosunek między kolejnymi wykładnikami wynosi 0.35 dla *Li* i 0.40 dla *Mg*. Baza unANO-RCC+ dla *LiMg*⁺ składa się z 242 funkcji bazowych w reprezentacji sferycznej. Energie wzbudzeń uzyskane dla atomu magnezu w tej bazie znajdują się w Tabeli 11, dla litu były one przedstawione w Tabeli 2.

Tabela 10: Wykładniki dodanych funkcji dyfuzyjnych dla atomów *Li* oraz *Mg* w bazie unANO-RCC+ dla powłok typu s, p oraz d.

s	p	d
<i>Li</i>		
0.0027497	0.0017173	0.0067528
0.0009619	0.0006010	0.0023635
<i>Mg</i>		
0.0062002	0.0053322	0.0209515
0.0024801	0.0021329	0.0083806

Tabela 11: Energie wzbudzeń uzyskane dla atomu *Mg* w bazie funkcyjnej unANO-RCC+. Wszystkie wartości w eV.

Symbol termu	IH-FS-CCSD(2,0)	Eksp. [219]
<i>Mg</i>		
(3s ²) ¹ S	0.000	0.000
(3s3p) ³ P	2.686	2.711
(3s3p) ¹ P	4.331	4.346
(3s4s) ³ S	5.088	5.108
(3s4s) ¹ S	5.372	5.394
(3s3d) ¹ D	5.754	5.753
(3s4p) ³ P	5.909	5.932

Rozmiar przestrzeni aktywnej ustalono jako 70 najniżej leżących orbitali wirtualnych, a zatem rozmiar przestrzeni modelowej ustalono na 4900. W Tabeli 12 znajdującej się poniżej udowodniono, że wyniki uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) są wymiarowo konsystentne.

Tabela 12: Energie stanów elektronowych w granicy dysocjacji dla kationu molekularnego $LiMg^+$ i energie atomowe uzyskane w bazie unANO-RCC+.

Granica dysocjacji	Li/Li^+		Mg/Mg^+		$Li/Li^+ + Mg/Mg^+$	$LiMg^+ R=\infty$
	IH-FS-CCSD(1,0)/CCSD		IH-FS-CCSD(2,0)/IH-FS-CCSD(1,0)			IH-FS-CCSD(2,0)
	Konfig.	E (a.u.)	Konfig.	E (a.u.)	E (a.u.)	E (a.u.)
$Li^+ + Mg(3s^2)^1S$	[He]	-7.275561	[Ne] $(3s^2)^1S$	-200.007773	-207.283334	-207.283334
$Li(2s) + Mg^+(3s)$	[He] 2s	-7.473553	[Ne] 3s	-199.727651	-207.201204	-207.201204
$Li^+ + Mg(3s3p)^3P$	[He]	-7.275561	[Ne] $(3s3p)^3P$	-199.909054	-207.184615	-207.184615
$Li(2p) + Mg^+(3s)$	[He] 2p	-7.405598	[Ne] 3s	-199.727651	-207.133249	-207.133249
$Li^+ + Mg(3s3p)^1P$	[He]	-7.275561	[Ne] $(3s3p)^1P$	-199.848626	-207.124187	-207.124187
$Li^+ + Mg(3s4s)^3S$	[He]	-7.275561	[Ne] $(3s4s)^3S$	-199.820785	-207.096346	-207.096346
$Li^+ + Mg(3s4s)^1S$	[He]	-7.275561	[Ne] $(3s4s)^1S$	-199.810337	-207.085898	-207.085898
$Li(3s) + Mg^+(3s)$	[He] 3s	-7.349683	[Ne] 3s	-199.727651	-207.077334	-207.077334

Podobnie jak w przypadku dwóch poprzednich układów, tutaj również zastosowano schemat obliczeniowy uwzględniający skalarną poprawkę relatywistyczną DK3. Obliczono krzywe energii potencjalnej oraz stałe spektroskopowe układu $LiMg^+$ wykorzystując rozkontraktowaną bazę funkcyjną ANO-RCC bez dodatkowych funkcji dyfuzyjnych (unANO-RCC, bez znaku +), zawiera ona 206 funkcji bazowych w reprezentacji sferycznej. Następnie przeprowadzono obliczenia używając klasycznej bazy relatywistycznej ANO-RCC (167 funkcji bazowych w reprezentacji sferycznej), a także uwzględniono skalarną poprawkę relatywistyczną DK3 i obliczono różnicę między wartościami stałych spektroskopowych uzyskanych w wariacie relatywistycznym i nierelatywistycznym, by na końcu dodać te różnice do stałych uzyskanych przy użyciu bazy unANO-RCC+. Przyjęto rozmiar przestrzeni aktywnej jako 54 (co skutkuje rozmiarem przestrzeni modelowej 2916).

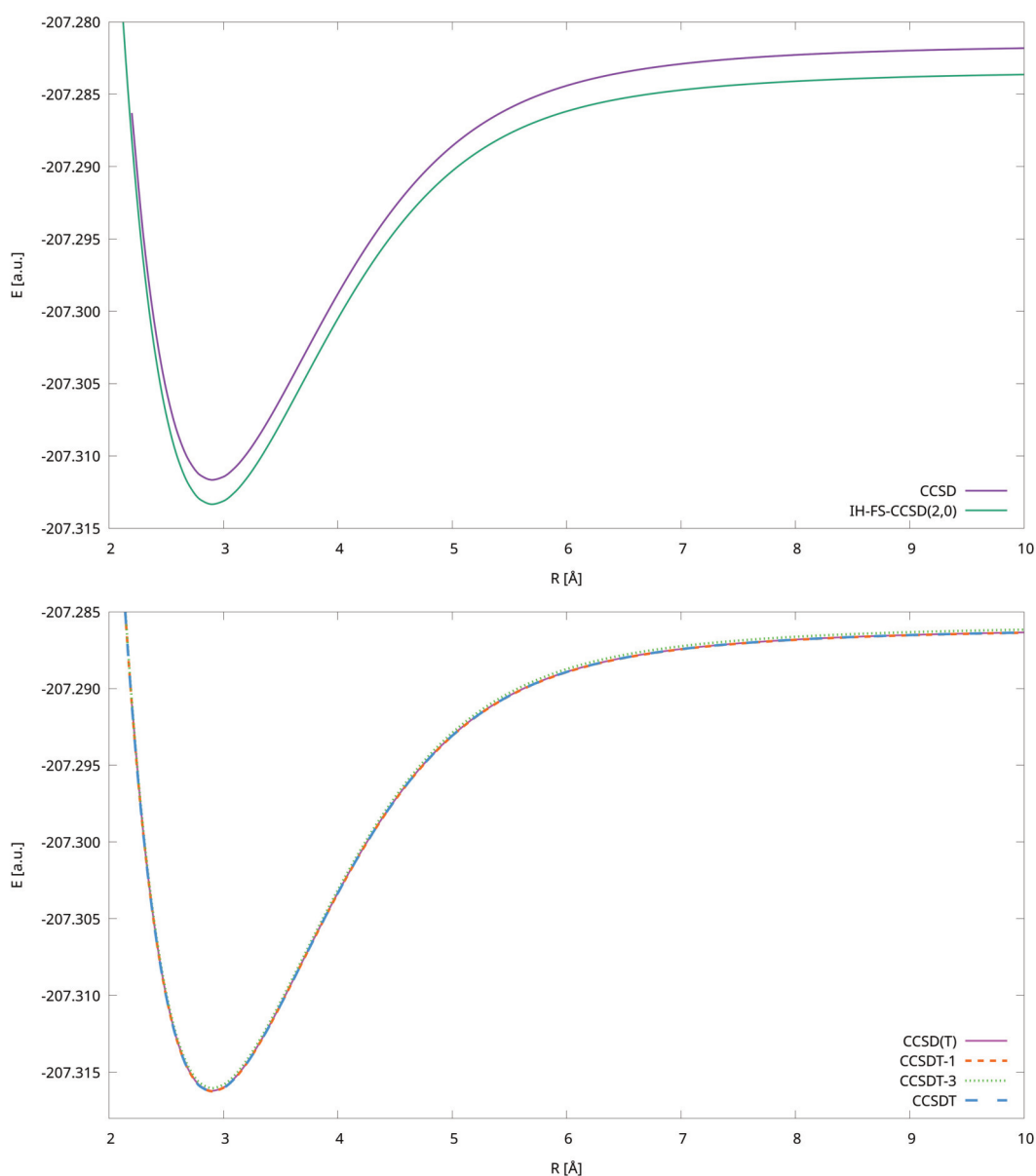
We wszystkich obliczeniach IH-FS-CCSD(2,0) jako układ referencyjny stosowano $LiMg^{3+}$, skorzystano z funkcji referencyjnej RHF i korelowano wszystkie elektrony w układzie. Uzyskano wartości energii w zakresie od 1.4 Å do 200.0 Å. Badania dla stanu podstawowego $X^1\Sigma^+ LiMg^+$ uzupełniono poprzez obliczenia przy użyciu wariantów CCSD, CCSD(T), CCSDT-1, CCSDT-3 oraz CCSDT, korzystając z bazy funkcyjnej unANO-RCC+, jako funkcję referencyjną przyjmując RHF, bez uwzględnienia efektów relatywistycznych.

Obliczenia jednoreferencyjne w różnych wariantach metody CC zostały wykonane z użyciem pakietu ACES II w wersji 2.7.0 [221]. Obliczenia IH-FS-CCSD(2,0) bez uwzględnienia efektów relatywistycznych wykonano z użyciem lokalnego modułu podłączonego do programu ACES II. W obliczeniach IH-FS-CCSD(2,0) uwzględniających poprawkę DK3 został użyty pakiet GAMESS w wersji 2021 R2 Patch 1 [222] z lokalnym modułem podłączonym do tego programu.

Rezultaty uzyskane dla kationu molekularnego $LiMg^+$ zostały częściowo zaprezentowane w publikacji [192]. Ponadto, w suplemencie dołączonego do cytowanej pracy, znajdują się wartości energii, na podstawie których przygotowano Rysunki prezentujące krzywe energii potencjalnej obliczone metodą IH-FS-CCSD(2,0).

3.3.2. Stan podstawowy LiMg^+

Krzywe energii potencjalnej kationu molekularnego LiMg^+ dla stanu podstawowego $X^1\Sigma^+$ uzyskane z użyciem różnych wariantów metody CC przedstawiono na Rys. 22. Grafika ta została podzielona na dwa panele, aby wyraźniej zaprezentować każdą z krzywych. Li i Mg to lekkie atomy, a zatem krzywe energii potencjalnej układu LiMg^+ uzyskane różnymi metodami w tej samej bazie funkcyjnej, wykazują niewielkie różnice w całkowitych energiach układu i w pobliżu minimum niemalże się nakładają. Uzyskano podobny kształt krzywych oraz położenie równowagowej długości wiązania dla wszystkich przedstawionych wariantów metody CC.



Rysunek 22: Krzywe energii potencjalnej dla stanu podstawowego LiMg^+ uzyskane w bazie unANO-RCC+ z użyciem różnych wariantów metody CC. Na górnym panelu przedstawiono krzywe uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) oraz CCSD, a na dolnym panelu z użyciem wariantów CCSD(T), CCSDT-1, CCSDT-3 oraz CCSDT.

W oparciu o otrzymane krzywe energii potencjalnej wyznaczono stałe spektroskopowe stanu podstawowego $X^1\Sigma^+$, a dokładniej: równowagową długość wiązania R_e , głębokość studni potencjału D_e , częstość harmoniczną ω_e , poprawkę anharmoniczną $\omega_e x_e$ oraz równowagową stałą rotacyjną B_e . Zgromadzono je w Tabeli 13, a także porównano z wartościami z innych dostępnych publikacji.

Tabela 13: Stałe spektroskopowe stanu podstawowego $LiMg^+$: D_e , ω_e , $\omega_e x_e$ i B_e w cm^{-1} ; R_e w $\text{\AA}$.

Sym.	D_e	R_e	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	Źródło
$Mg(3s^2)^1S+Li^+$						
$X^1\Sigma^+$	6616	2.905	267.30	2.42	0.368	CCSD/unANO-RCC+
	6622	2.904	267.23	2.40	0.368	CCSD(T)/unANO-RCC+
	6624	2.904	267.27	2.40	0.368	CCSDT-1/unANO-RCC+
	6624	2.904	267.29	2.40	0.368	CCSDT-3/unANO-RCC+
	6628	2.904	267.35	2.40	0.368	CCSDT/unANO-RCC+
	6605 (20)	2.898 (-0.006)	266.57 (0.21)	2.28 (-0.10)	0.370 (0.002)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ [192]^a
	6628	2.900	266		0.369	Teor. [218] ^b
	6658.8	2.898	265.9	2.0		Teor. [258] ^c
	6649.2	2.900	265.4	2.0		Teor. [258] ^d
	6696.1	2.905	265.7	2.12	0.3628	Teor. [260] ^e
	6557.3	2.928	266.4	2.48	0.3623	Teor. [257] ^f
	6575	2.895	264.22	2.63	0.372138	Teor. [259] ^g
	6456.4	2.947	262			Teor. [255] ^h
	6470.5	2.935	261			Teor. [256] ⁱ
			268.7	2.47		Eksp. [254]

^a – Główna metoda zastosowana w niniejszej pracy, czyli IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ z dodaną skalarną poprawką relatywistyczną DK3. Wartość poprawki podana jest w nawiasach.

^b – Metoda zastosowana w pracy [218] to CCSD(T)/aug-cc-pCVQZ.

^c – Pierwsza metoda użyta w pracy [258] to CCSDT/cc-pCVQZ.

^d – Druga metoda użyta w pracy [258] to MRCI/cc-pCVQZ.

^e – Metoda zastosowana w pracy [260] to CCSD(T)/cc-pVQZ.

^f – W pracy [257] zastosowano metodę MRCI+Q+DK3/aug-cc-pV5Z.

^g – Metoda użyta w pracy [259] jest oparta na pseudopotencjałach.

^h – W pracy [255] wykorzystano metodę MP2/6-31G*.

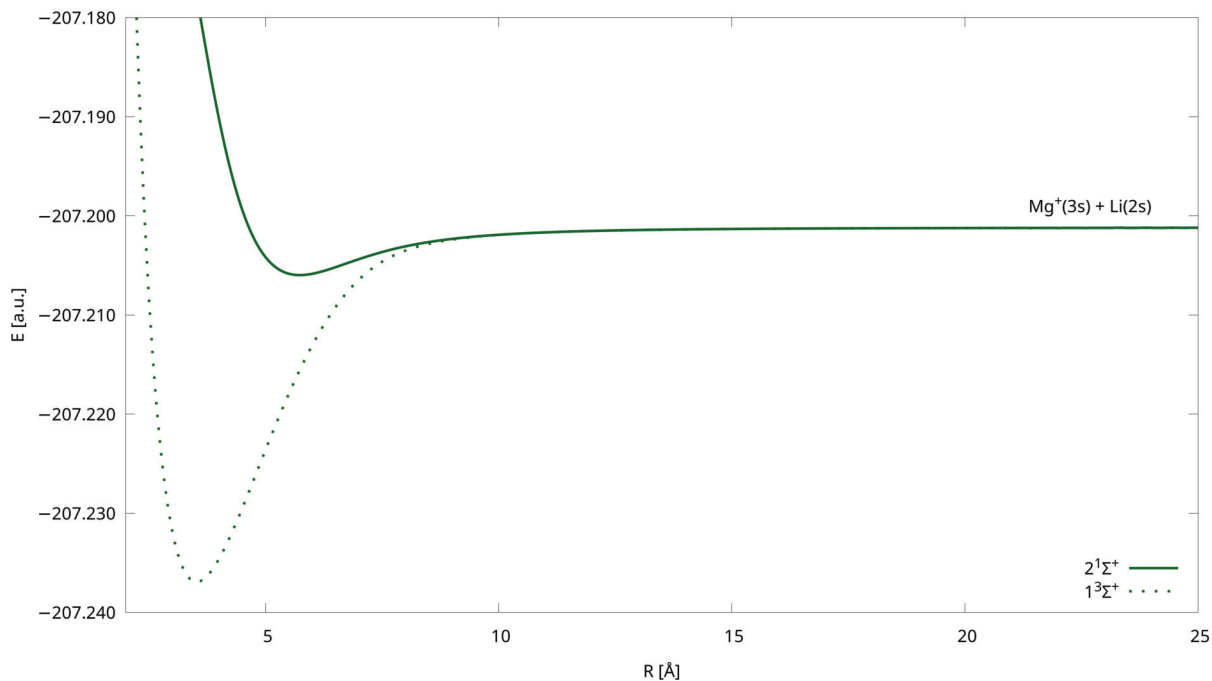
ⁱ – W publikacji [256] skorzystano z metody MP2/6-31+G*.

W powyższej tabeli umieszczono między innymi wartości eksperymentalne dla stałych ω_e oraz $\omega_e x_e$ pochodzące z publikacji [254]. Wszystkie uzyskane wartości ω_e dla stanu podstawowego w niniejszej rozprawie, obliczone różnymi wariantami metody CC, są bliższe wartości eksperymentalnej niż wyniki teoretyczne pochodzące z innych publikacji. Na uwagę zasługuje również fakt, że wartość R_e uzyskana metodą IH-FS-CCSD(2,0) dla stanu podstawowego $LiMg^+$ idealnie pokrywa się z rezultatem pochodzącym z pracy [258], gdzie skorzystano z wariantu CCSDT, który w pełni uwzględnia wzbudzenia potrójne. Warto także odnotować, że nie bez znaczenia pozostaje wpływ skalarnej poprawki relatywistycznej DK3 na dokładność uzyskanych wyników, pomimo że $LiMg^+$ jest bardzo lekkim układem złożonym z pierwiastków drugiego i trzeciego okresu.

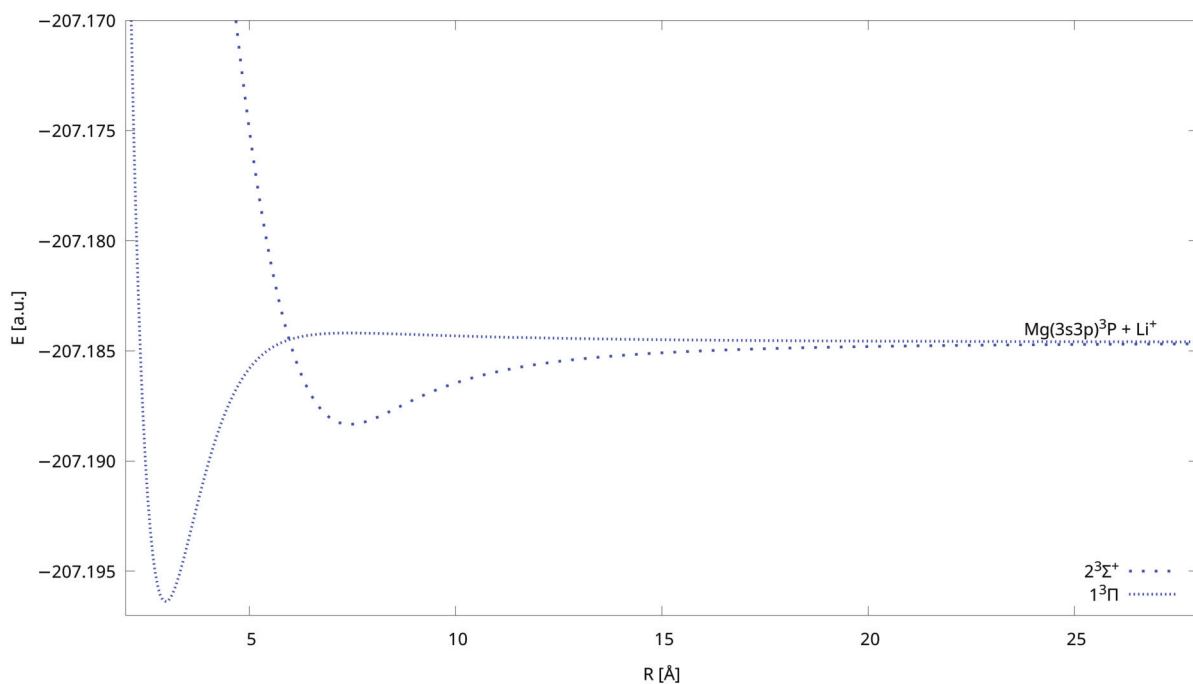
3.3.3. Stany wzbudzone $LiMg^+$

Zbadano 14 najniżej położonych stanów wzbudzonych kationu molekularnego $LiMg^+$, które przypisano do 7 granic dysocjacji. Są to stany singletowe oraz

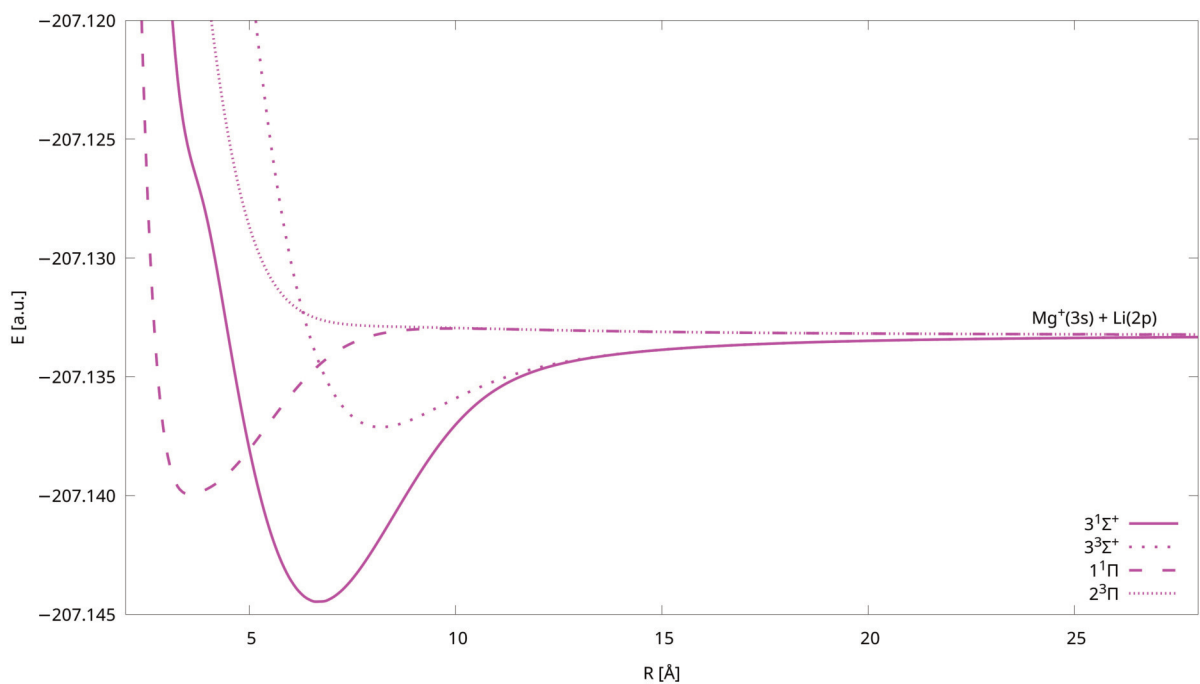
trypletowe o symetrii Σ^+ i Π . Krzywe energii potencjalnej tych stanów przedstawiono na Rys. 23-29. Rozrózniono je przy użyciu różnych kolorów, odpowiadających każdej z granic dysocjacji oraz czterech różnych stylów krzywych w zależności od multipletowości i symetrii stanów.



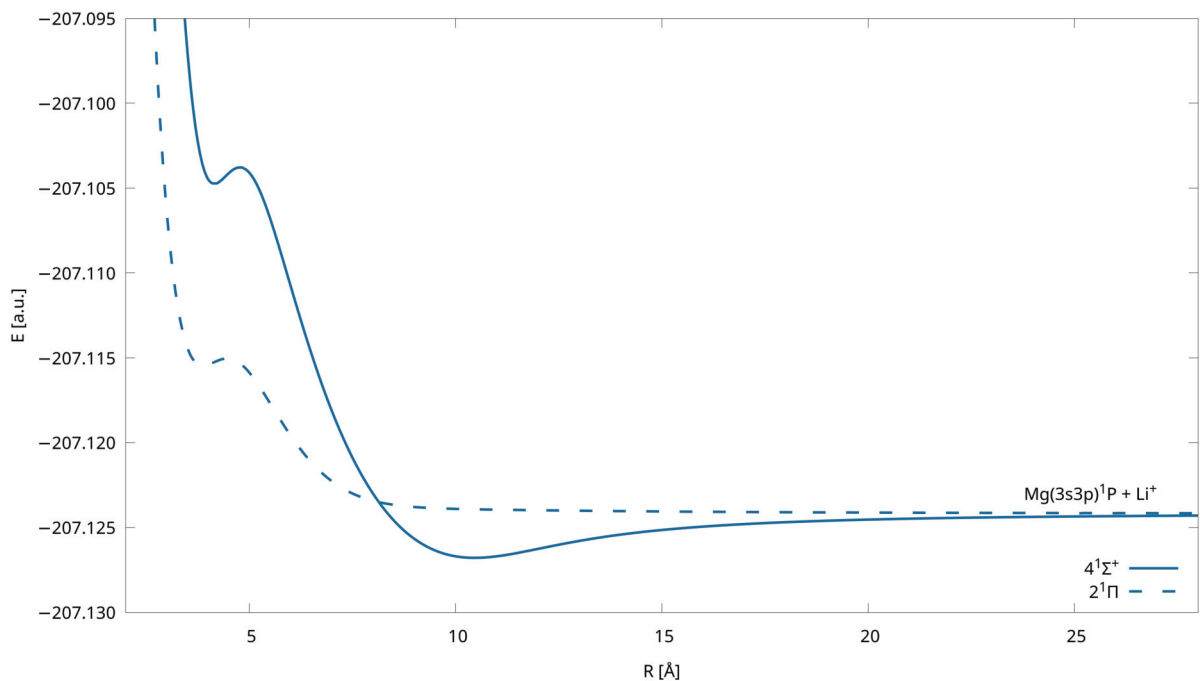
Rysunek 23: Krzywe energii potencjalnej $LiMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Mg^+(3s)+Li(2s)$.



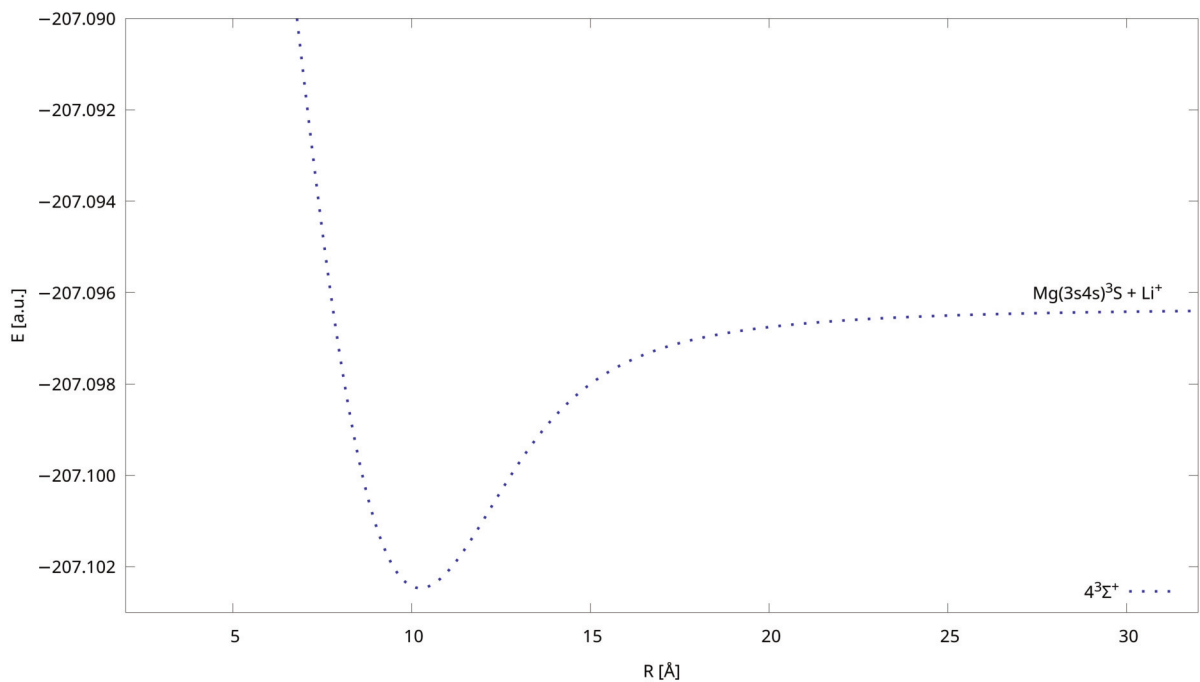
Rysunek 24: Krzywe energii potencjalnej $LiMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Mg(3s3p)^3P+Li^+$.



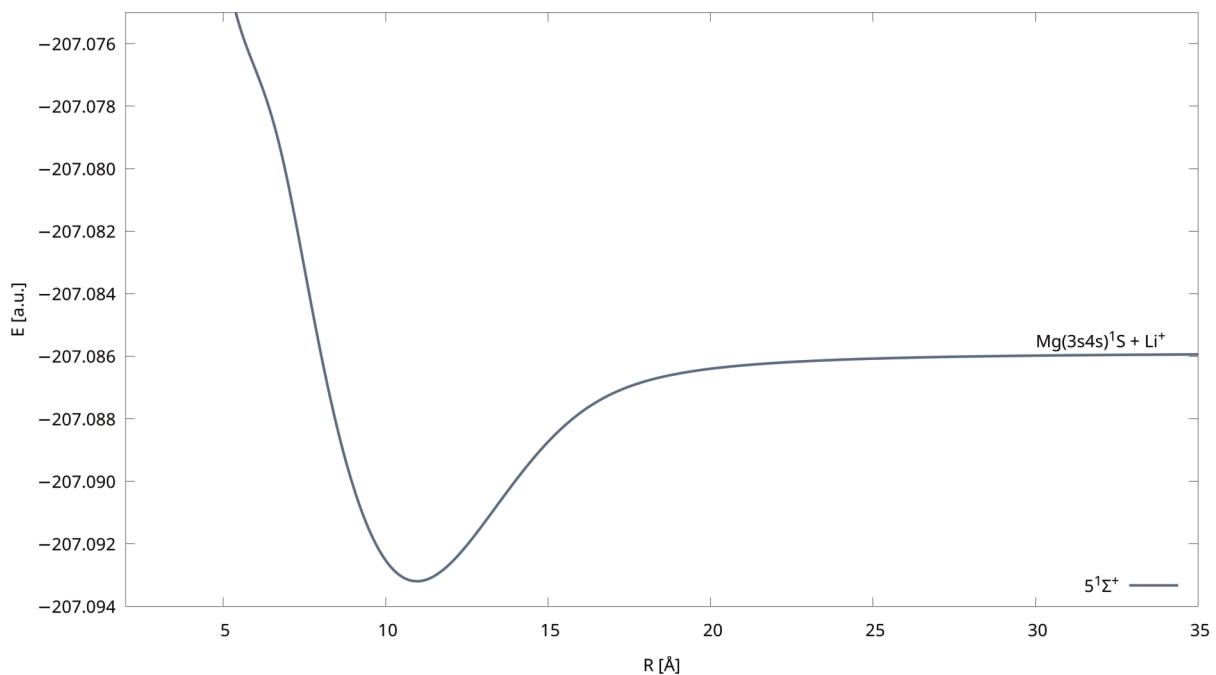
Rysunek 25: Krzywe energii potencjalnej $LiMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Mg^+(3s) + Li(2p)$.



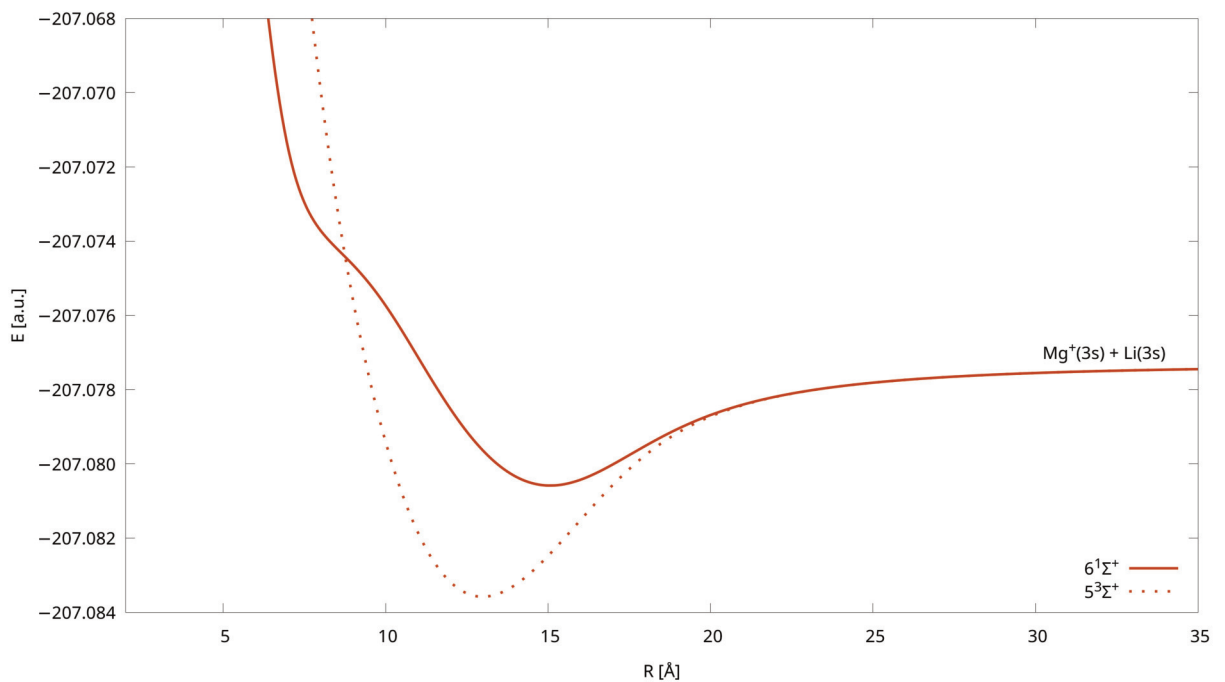
Rysunek 26: Krzywe energii potencjalnej $LiMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Mg(3s3p)^1P + Li^+$.



Rysunek 27: Krzywa energii potencjalnej LiMg^+ uzyskana metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanu $4^3\Sigma^+$ dysocjującego na $\text{Mg}(3s4s)^3\text{S} + \text{Li}^+$.



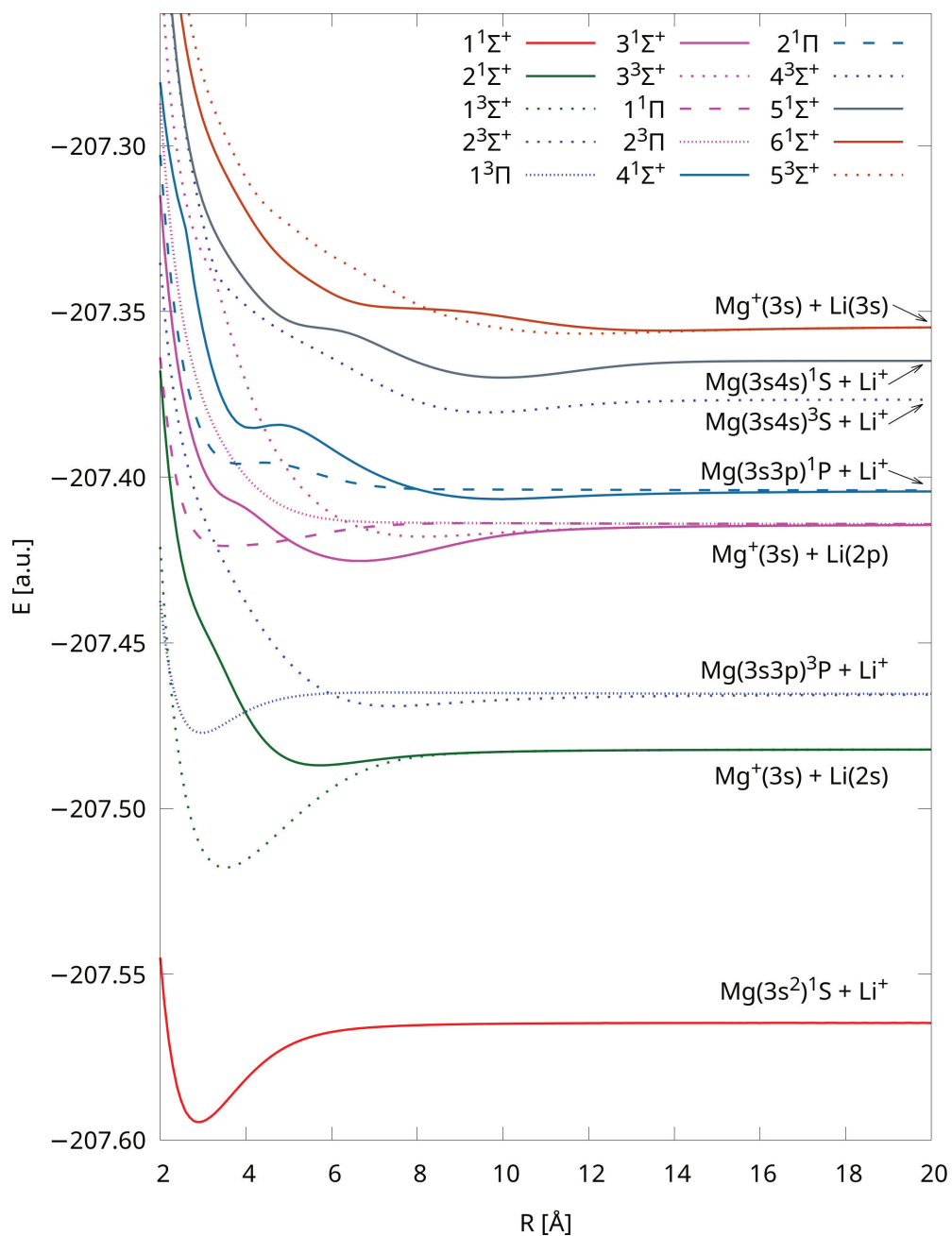
Rysunek 28: Krzywa energii potencjalnej LiMg^+ uzyskana metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanu $5^1\Sigma^+$ dysocjującego na $\text{Mg}(3s4s)^1\text{S} + \text{Li}^+$.



Rysunek 29: Krzywe energii potencjalnej $LiMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Mg^+(3s)+Li(3s)$.

Otrzymano gładkie krzywe w całym zakresie odległości międzyatomowych. Stan $2^3\Pi$ (patrz: Rys. (25)) scharakteryzowano jako stan repulsywny, a stan $4^1\Sigma^+$ (patrz: Rys. (26)) posiada dwa minima. Począwszy od krzywych zamieszczonych na Rys. 25 widzimy zwiększającą się deformację krzywych względem standardowego kształtu funkcji Morse'a, co jest efektem zjawiska unikania się przecięcia krzywych. Jest to powodowane wzajemnym oddziaływaniem między atomami oraz oddziaływaniami z przeniesieniem ładunku między stanami $Li - Mg^+$ i $Li^+ - Mg$.

Rys. 30 przedstawia krzywe energii potencjalnej kationu molekularnego $LiMg^+$ dla stanu podstawowego i stanów wzbudzonych, które otrzymano uwzględniając efekty relatywistyczne w bazie funkcyjnej ANO-RCC. Zostały one wykorzystane do określenia wkładu poprawki relatywistycznej do stałych spektroskopowych układu. Kształt otrzymanych krzywych nie odbiega znacząco od tych uzyskanych w bazie unANO-RCC+.



Rysunek 30: Krzywe energii potencjalnej $LiMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/ANO-RCC. Rysunek na podstawie [192].

W Tabeli 14 znajdują się stałe spektroskopowe uzyskane dla stanów wzbudzonych $LiMg^+$, które porównano z wartościami literaturowymi. Rezultaty te pochodzą wyłącznie z prac teoretycznych. Są to: obliczenia EE-EOM-CCSD z publikacji [260], obliczenia metodą opartą na pseudopotencjałach z pracy [259] oraz wyniki uzyskane metodą MRCI z pracy [257].

Tabela 14: Stałe spektroskopowe stanów wzbudzonych $LiMg^+$: D_e , T_e , ω_e , $\omega_e x_e$ i B_e w cm^{-1} ; R_e w $\text{\AA}$.

Sym.	D_e	T_e	R_e	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	Źródło
Mg ⁺ (3s)+Li(2s)							
2 ¹ Σ ⁺	1052 (1)	23642 (81)	5.727 (-0.007)	77.56 (0.19)	1.49 (0.01)	0.095 (0.001)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ [192] ^a
	283.1	24618.03	7.300	40.0	1.97	0.0595	Teor. [260] ^b
	1248	23647	5.678	79.59	1.12	0.096860	Teor. [259] ^c
1 ³ Σ ⁺	7823 (-18)	16870 (100)	3.516 (-0.006)	189.53 (-0.67)	0.91 (-0.02)	0.251 (0.001)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ [192] ^a
	6908.1	17992.74	3.573	179.5	0.45	0.2347	Teor. [260] ^b
	7983	16912	3.514	189.96	1.43	0.252539	Teor. [259] ^c
	7679.4	16441.5	3.546	187.8	0.84	0.2470	Teor. [257] ^d
Mg(3s3p) ³ P+Li ⁺							
2 ³ Σ ⁺	806 (-10)	27560 (125)	7.433 (-0.007)	52.45 (-0.29)	1.03 (0.01)	0.056 (0.000)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ [192] ^a
	877	27692	7.387	52.57	1.38	0.057214	Teor. [259] ^c
1 ³ Π	2588 (3)	25554 (-111)	2.968 (-0.002)	210.54 (1.92)	3.55 (0.02)	0.353 (0.001)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ [192] ^a
	2578.6	26824.62	2.955	215.4	4.38	0.3567	Teor. [260] ^b
	2561	26008	2.963	206.32	3.51	0.356099	Teor. [259] ^c
	2822.9	25070.0	2.990	212.0	3.61	0.3475	Teor. [257] ^d
Mg ⁺ (3s)+Li(2p)							
3 ¹ Σ ⁺	2441 (-23)	37169 (108)	6.659 (-0.020)	70.10 (0.77)	0.32 (0.01)	0.070 (0.000)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ [192] ^a
	938.9	38691.4	7.408	61.7	1.39	0.0573	Teor. [260] ^b
	2548	37252	6.657	70.38	0.48	0.070509	Teor. [259] ^c
3 ³ Σ ⁺	826 (-24)	38784 (108)	8.172 (-0.012)	45.17 (-0.03)	0.64 (0.03)	0.047 (0.001)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ [192] ^a
	916	38884	8.043	46.98	0.53	0.048258	Teor. [259] ^c
1 ¹ Π	1438 (-32)	38171 (116)	3.564 (0.001)	71.83 (-0.17)	0.21 (0.10)	0.244 (-0.001)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ [192] ^a
	1418	38383	3.778	55.48	1.32	0.218563	Teor. [259] ^c
	1540.5	37852.2	3.482	87.3	0.57	0.2547	Teor. [257] ^d
2 ³ Π			Stan repulsywny				IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ [192] ^a
	2	39799	7.615	13.98	16.26	0.055180	Teor. [259] ^c
Mg(3s3p) ¹ P+Li ⁺							
4 ¹ Σ ⁺	-4148 (119)	45981 (200)	4.140 (-0.009)	135.97	-	0.181 (0.001)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ [192] ^a
1. min.	204	46132	4.101	161.01	31.76	0.185477	Teor. [259] ^c
4 ¹ Σ ⁺	604 (33)	41229 (285)	10.067 (-0.394)	37.61 (5.61)	0.63 (0.12)	0.031 (0.003)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ [192] ^a
2. min.	644	41250	10.335	34.52	0.46	0.029241	Teor. [259] ^c
2 ¹ Π	-1779 (135)	43609 (180)	3.870 (-0.003)	98.89	-	0.207 (0.000)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ [192] ^a
	54	43734	3.884	95.55	42.26	0.205913	Teor. [259] ^c

Tabela 14: Kont.

Sym.	D_e	T_e	R_e	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	Źródło
Mg(3s4s) ³ S+Li ⁺							
4 ³ Σ ⁺	861 (-483)	46887 (606)	9.807 (-0.431)	49.15 (4.70)	0.51 (0.25)	0.032 (0.002)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ [192] ^a
	1297	46433	10.187	41.99	0.01	0.030084	Teor. [259] ^c
5 ¹ Σ ⁺	955 (-647)	49098 (782)	10.299 (-0.665)	48.94 (7.10)	0.35 (0.17)	0.029 (0.003)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ [192] ^a
	1524	48523	10.933	40.12	0.50	0.026131	Teor. [259] ^c
Mg ⁺ (3s)+Li(3s)							
6 ¹ Σ ⁺	446 (-267)	52275 (1191)	13.603 (-1.461)	22.27 (-1.16)	0.42 (0.26)	0.017 (0.003)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ [192] ^a
	807	51300	14.78	24.61	0.15	0.014297	Teor. [259] ^c
5 ³ Σ ⁺	772 (-598)	51950 (1523)	12.011 (-0.974)	25.94 (-5.43)	0.40 (0.19)	0.022 (0.004)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ [192] ^a
	1505	50601	12.801	31.69	0.18	0.019050	Teor. [259] ^c

^a – Główna metoda zastosowana w niniejszej pracy, czyli IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ z dodaną skalarną poprawką relatywistyczną DK3. Wartość poprawki podana jest w nawiasach.

^b – Metoda zastosowana w pracy [260] to EE-EOM-CCSD/cc-pVQZ.

^c – Metoda użyta w pracy [259] jest oparta na pseudopotencjałach.

^d – W pracy [257] zastosowano metodę MRCI+Q+DK3/aug-cc-pV5Z.

Uzyskane w niniejszej pracy wyniki w większości przypadków pokrywają się z wartościami teoretycznymi uzyskanymi w cytowanych publikacjach. Wyjątek stanowią wartości z pracy [260] dla stanów 2¹Σ⁺ oraz 3¹Σ⁺, charakteryzujące się większą różnicą – w tym przypadku sami autorzy nie byli w stanie wyjaśnić różnic względem wcześniejszej publikacji [259]. Dla stanów 4¹Σ⁺ oraz 2¹Π zidentyfikowano bariery energetyczne, których wysokości wynoszą odpowiednio 212 cm⁻¹ i 91 cm⁻¹. Wartości te korelują z wartościami D_e podanymi w pracy [259]; w niniejszej rozprawie wartości D_e dla tych stanów są ujemne, co wskazuje na obecność bariery energetycznej. Dodatkowo, widzimy że stan 2³Π został zaklasyfikowany w niniejszej rozprawie jako stan repulsywny, w przeciwieństwie do pracy [259]. Cytowana publikacja definiuje ten stan, jako posiadający wyjątkowo niską wartość D_e , wynoszącą zaledwie 2 cm⁻¹ – jest to prawdopodobnie *plateau*, czyli niemal płaski obszar na krzywej energii potencjalnej. Sugeruje to, że dla tego stanu kation molekularny *LiMg*⁺ prawdopodobnie nie tworzy wiązania i rzeczywistego minimum energetycznego.

Dalsza analiza będzie nadal prowadzona względem pracy [259], gdyż tylko w niej znajdują się wartości stałych spektroskopowych dla wszystkich badanych w niniejszej rozprawie stanów *LiMg*⁺. Najbliższą wartość D_e można zaobserwować dla stanu 1¹Π (różnica równa 20 cm⁻¹), a najbardziej odległą w przypadku stanu 5³Σ⁺ (nie licząc wspomnianych wcześniej stanów 4¹Σ⁺ oraz 2¹Π). Najbliższe wartości R_e zaobserwowano dla stanów 1³Σ⁺ i 3¹Σ⁺, dla których różnica wynosi zaledwie 0.002 Å. Największa względna różnica procentowa dla tej stałej, mniejsza niż 8%, została zaobserwowana dla stanu 6¹Σ⁺. Co oczywiste, dobre podobieństwo wartości R_e powoduje podobną pokrewieństwo w uzyskanych wartościach stałej B_e . Wartości T_e wykazują najlepszą zbieżność spośród wszystkich analizowanych stałych spektroskopowych. Największa względna procentowa różnica wynosi mniej niż 3% dla stanu 5³Σ⁺, a dla większości stanów jest ona mniejsza niż 1%. W niemal wszystkich przypadkach uzyskane w niniejszej pracy wartości ω_e są zbliżone do tych podanych w cytowanej publikacji. Wyjątkiem tutaj są stany 1¹Π oraz 4¹Σ⁺ (pierwsze minimum), dla innych stanów różnice są mniejsze niż 10 cm⁻¹. Dla stałej

$\omega_e x_e$ podobieństwo jest zauważalnie gorsze dla większości stanów elektronowych, co wynika z faktycznego kształtu krzywych energii potencjalnej przy dużych odległościach międzyatomowych – są one dobrze odtwarzane przez metodę IH-FS-CCSD(2,0), ale znacznie gorzej przez metody oparte na pseudopotencjałach.

Analizując wpływ skalarnej poprawki relatywistycznej DK3 na stałe spektroskopowe układu $LiMg^+$ możemy zaobserwować ogólną tendencję, która wskazuje, że jest on niewielki dla niskoleżących stanów elektronowych, jednak wzrasta dla stanów o wyższej energii. Mimo to, dla wszystkich stanów wkład poprawki jest niezerowy i nie powinien być pomijany.

Podsumowując, wykonano obliczenia krzywych energii potencjalnej i stałych spektroskopowych dla stanu podstawowego i stanów wzbudzonych kationu molekularnego $LiMg^+$. Po raz pierwszy formalizm IH-FS-CCSD(2,0) został zastosowany do badania kationu molekularnego złożonego z metali pierwszej i drugiej grupy układu okresowego. Obliczenia objęły cały zakres odległości międzyatomowych z użyciem funkcji referencyjnej RHF, uwzględniając korelację wszystkich elektronów. Spośród wszystkich wcześniejszych badań teoretycznych, prezentowana tutaj wartość ω_e dla stanu podstawowego $LiMg^+$ wykazuje najlepszą zgodność z wartością eksperymentalną. Co więcej, dla stanu podstawowego uzyskano dokładność porównywalną do wyników uzyskanych wariantem CCSDT, bez konieczności uwzględniania efektu wzbudzeń potrójnych. Dla stanów wzbudzonych większość uzyskanych rezultatów jest zgodna z wcześniejszymi pracami teoretycznymi – zaobserwowane rozbieżności można przypisać ograniczeniom metod użytych w cytowanych publikacjach. Uzyskane wyniki dla kationu molekularnego $LiMg^+$ mogą stanowić podstawę do przyszłych badań spektroskopowych kationów molekularnych metali alkalicznych i ziem alkalicznych, głównie w kontekście badań nad ultrazimnymi układami, gdzie niezwykle dokładne krzywe energii potencjalnej oraz stałe spektroskopowe wyznaczone z użyciem metod teoretycznych są absolutnie niezbędne.

3.4. Kation molekularny $NaMg^+$

Kation molekularny $NaMg^+$ to czwarty i zarazem ostatni układ, który zbadano w niniejszej rozprawie doktorskiej. Dotychczasowe badania dotyczące krzywych energii potencjalnej lub stałych spektroskopowych tego układu zawierają się jedynie w badaniach teoretycznych. Są to: badania metodą MRCI [258, 261, 262], obliczenia dla stanu podstawowego przeprowadzone różnymi wariantami metody CC [218, 258], a także badania metodą opartą na pseudopotencjałach [263].

3.4.1. Metody obliczeniowe zastosowane dla $NaMg^+$

Główną część obliczeń dla kationu molekularnego $NaMg^+$ przeprowadzono przy użyciu IH-FS-CCSD(2,0). Zastosowano bazę funkcyjną, którą nazwano unANO-RCC+ – schemat jej konstrukcji omówiono w podrozdziale poświęconym $LiRb^+$. W tym przypadku dodano po dwie funkcje dyfuzyjne typu s, p oraz d dla atomów sodu i magnezu, a wykładniki tych funkcji zostały przedstawione w Tabeli 15. Stosunek między kolejnymi wykładnikami wynosi 0.40 zarówno dla Na , jak i dla Mg . Baza funkcyjna unANO-RCC+ dla kationu molekularnego $NaMg^+$ posiada 275 funkcji bazowych w reprezentacji sferycznej. Energie wzbudzeń

uzyskane dla atomu Na w tej bazie znajdują się w Tabeli 16, energie wzbudzeń dla atomu Mg były uprzednio przedstawione w Tabeli 11.

Tabela 15: Wykładniki dodanych funkcji dyfuzyjnych dla atomów Na oraz Mg w bazie unANO-RCC+ dla powłok typu s, p oraz d.

s	p	d
Na		
0.0044652	0.0029282	0.0221083
0.0017860	0.0011713	0.0088459
Mg		
0.0062002	0.0053322	0.0209515
0.0024801	0.0021329	0.0083806

Tabela 16: Energie wzbudzeń uzyskane dla atomu Na w bazie funkcyjnej unANO-RCC+. Wszystkie wartości w eV.

Symbol termu	IH-FS-CCSD(1,0)	Eksp. [219]
Na		
(3s) ² S	0.000	0.000
(3p) ² P	2.088	2.103
(4s) ² S	3.173	3.191
(3d) ² D	3.595	3.617
(4p) ² P	3.732	3.753

Zdecydowano się na wybór rozmiaru przestrzeni aktywnej jako 83 najniższych leżących orbitali wirtualnych, a więc w efekcie uzyskano przestrzeń modelową o rozmiarze 6889. W poniższej Tabeli 17 zaprezentowano dowód, że wyniki uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) są wymiarowo konsystentne.

Tabela 17: Energie stanów elektronowych w granicy dysocjacji dla kationu molekularnego $NaMg^+$ i energie atomowe uzyskane w bazie unANO-RCC+.

Granica dysocjacji	Na/Na^+		Mg/Mg^+		$Na/Na^+ + Mg/Mg^+$	$NaMg^+ R=\infty$
	IH-FS-CCSD(1,0)/CCSD		IH-FS-CCSD(2,0)/IH-FS-CCSD(1,0)			IH-FS-CCSD(2,0)
	Konfig.	E (a.u.)	Konfig.	E (a.u.)	E (a.u.)	E (a.u.)
$Na^+ + Mg(3s^2)^1S$	[Ne]	-161.955463	[Ne] (3s ²) ¹ S	-200.007795	-361.963258	-361.963258
$Na(3s) + Mg^+(3s)$	[Ne] 3s	-161.143457	[Ne] 3s	-199.727651	-360.871108	-361.871108
$Na^+ + Mg(3s3p)^3P$	[Ne]	-161.955463	[Ne] (3s3p) ³ P	-199.909041	-361.864504	-361.864504
$Na^+ + Mg(3s3p)^1P$	[Ne]	-161.955463	[Ne] (3s3p) ¹ P	-199.848623	-361.804086	-361.804086
$Na(3p) + Mg^+(3s)$	[Ne] 3p	-162.066733	[Ne] 3s	-199.727651	-361.794384	-361.794384
$Na^+ + Mg(3s4s)^3S$	[Ne]	-161.955463	[Ne] (3s4s) ³ S	-199.820787	-361.776250	-361.776250
$Na^+ + Mg(3s4s)^1S$	[Ne]	-161.955463	[Ne] (3s4s) ¹ S	-199.810343	-361.765806	-361.765806
$Na(4s) + Mg^+(3s)$	[Ne] 4s	-162.026846	[Ne] 3s	-199.727651	-361.754497	-361.754497
$Na^+ + Mg(3s3d)^1D$	[Ne]	-161.955463	[Ne] (3s3d) ¹ D	-199.796326	-361.751789	-361.751789
$Na^+ + Mg(3s4p)^3P$	[Ne]	-161.955463	[Ne] (3s4p) ³ P	-199.790617	-361.746080	-361.746080

Dla układu $NaMg^+$ również zastosowano schemat obliczeniowy uwzględniający skalarną poprawkę relatywistyczną DK3. Krzywe energii potencjalnej oraz stałe

spektroskopowe zostały ponownie obliczone z użyciem bazy funkcyjnej aug-cc-pCVQZ, która zawiera 268 funkcji bazowych w reprezentacji sferycznej, a następnie z użyciem relatywistycznego wariantu aug-cc-pCVQZ-DK, uwzględniając skalarną poprawkę relatywistyczną DK3. Obliczono różnice między wartościami stałych spektroskopowych uzyskane w wariacie relatywistycznym i nierelatywistycznym i dodano je do stałych uzyskanych przy użyciu bazy unANO-RCC+. Przyjęto rozmiar przestrzeni aktywnej jako 49 (co skutkuje rozmiarem przestrzeni modelowej 2401).

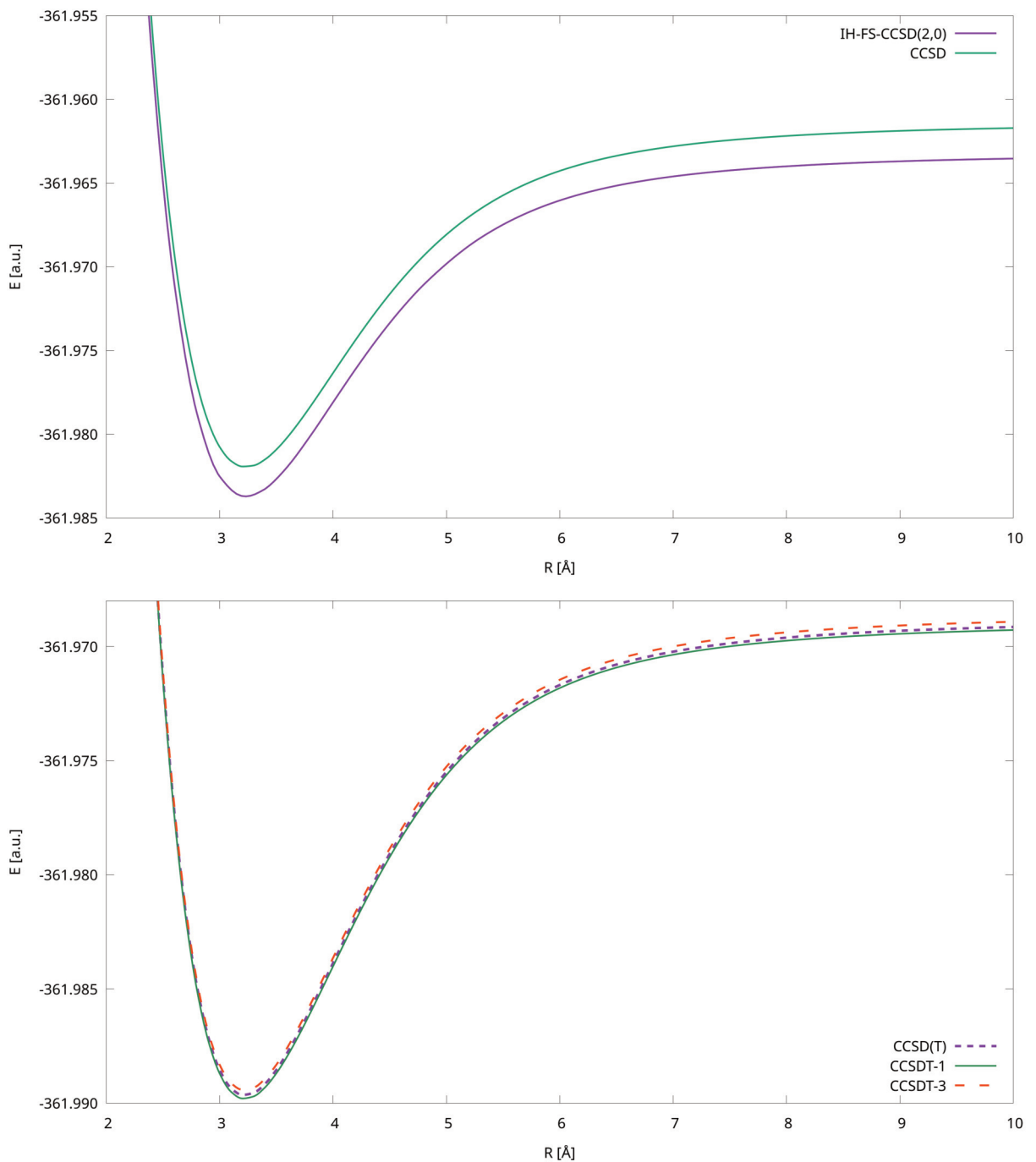
W obliczeniach IH-FS-CCSD(2,0) jako układ referencyjny wybrano NaMg^{3+} , korzystano z funkcji referencyjnej RHF i korelowano wszystkie elektrony w układzie. Uzyskano wartości energii w zakresie od 1.8 Å do 500.0 Å. Badania dla stanu podstawowego $X^1\Sigma^+$ NaMg^+ zostały rozszerzone poprzez dodatkowe obliczenia przy użyciu wariantów CCSD, CCSD(T), CCSDT-1 oraz CCSDT-3, korzystając z bazy funkcyjnej unANO-RCC+, jako funkcję referencyjną przyjmując RHF, bez uwzględnienia efektów relatywistycznych.

Obliczenia dla różnych wariantów metody CC zostały przeprowadzone z użyciem pakietu ACES II w wersji 2.7.0 [221]. Obliczenia IH-FS-CCSD(2,0) bez uwzględnienia efektów relatywistycznych przeprowadzono z użyciem lokalnego modułu podłączonego do programu ACES II. W obliczeniach IH-FS-CCSD(2,0) uwzględniających relatywistyczną poprawkę DK3 wykorzystano pakiet GAMESS w wersji 2021 R2 Patch 1 [222] wraz z lokalnym modułem podłączonym do tego programu.

Część rezultatów uzyskanych dla kationu molekularnego NaMg^+ opublikowano w pracy [193], jednak wyniki te nie uwzględniały skalarnej poprawki relatywistycznej DK3. W suplemencie dołączonym do wspomnianej publikacji znajdują się wartości energii uzyskane przy użyciu IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+, na podstawie których przygotowano Rys. 31-40, prezentujące krzywe energii potencjalnej. Wartości energii uzyskane z uwzględnieniem poprawki DK3 oraz z użyciem bazy funkcyjnej aug-cc-pCVQZ-DK zostały dołączone do niniejszej rozprawy jako Suplement i znajdują się one w Tabelach S23-S42.

3.4.2. Stan podstawowy NaMg^+

Rys. 31 przedstawia krzywe energii potencjalnej kationu molekularnego NaMg^+ dla stanu podstawowego $X^1\Sigma^+$, które otrzymano z użyciem różnych wariantów metody CC. Aby lepiej zobrazować poszczególne krzywe, grafika została podzielona na dwa panele. Wszystkie otrzymane krzywe charakteryzują się podobnym kształtem i zbliżonym położeniem minimum energii potencjalnej.



Rysunek 31: Krzywe energii potencjalnej dla stanu podstawowego $NaMg^+$ uzyskane w bazie unANO-RCC+ z użyciem różnych wariantów metody CC. Na górnym panelu przedstawiono krzywe uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) oraz CCSD, a na dolnym panelu z użyciem wariantów CCSD(T), CCSDT-1 oraz CCSDT-3.

Na podstawie uzyskanych krzywych energii potencjalnej wyznaczono stałe spektroskopowe stanu podstawowego $X^1\Sigma^+$, w tym równowagową długość wiązania R_e , głębokość studni potencjału D_e , częstość harmoniczną ω_e , poprawkę anharmoniczną $\omega_e x_e$ oraz równowagową stałą rotacyjną B_e . Wyniki zestawiono w Tabeli 18 i porównano z wartościami dostępnymi w literaturze.

Tabela 18: Stałe spektroskopowe stanu podstawowego $NaMg^+$: D_e , ω_e , $\omega_e x_e$ i B_e w cm^{-1} ; R_e w $\text{\AA}$.

Sym.	D_e	R_e	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	Źródło
$Mg(3s^2)^1S + Na^+$						
$X^1\Sigma^+$	4503	3.232	150.80	1.14	0.137	CCSD/unANO-RCC+
	4564	3.223	151.90	1.13	0.138	CCSD(T)/unANO-RCC+
	4569	3.223	151.96	1.13	0.138	CCSDT-1/unANO-RCC+
	4565	3.223	151.91	1.13	0.138	CCSDT-3/unANO-RCC+
	4431 (-59)	3.233 (0.000)	150.65 (-0.23)	1.16 (0.03)	0.137 (0.000)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ ^a
	4883	3.33				Teor. [261] ^b
	3804	3.43				Teor. [262] ^c
	4522.9	3.23	150.9	1.2		Teor. [258] ^d
	4452.8	3.25	149.3	1.2		Teor. [258] ^e
	4517	3.22	151		0.138	Teor. [218] ^f
	4546	3.22	150.85	1.77	0.137280	Teor. [263] ^g

^a – Główna metoda zastosowana w niniejszej pracy, czyli IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ z dodaną skalarną poprawką relatywistyczną DK3. Wartość poprawki podana jest w nawiasach.

^b – Metoda zastosowana w pracy [261] to MRCISD.

^c – Metoda zastosowana w pracy [262] to MRCISD.

^d – Pierwsza metoda użyta w pracy [258] to CCSDT/cc-pCVQZ.

^e – Druga metoda użyta w pracy [258] to MRCI/cc-pCVQZ.

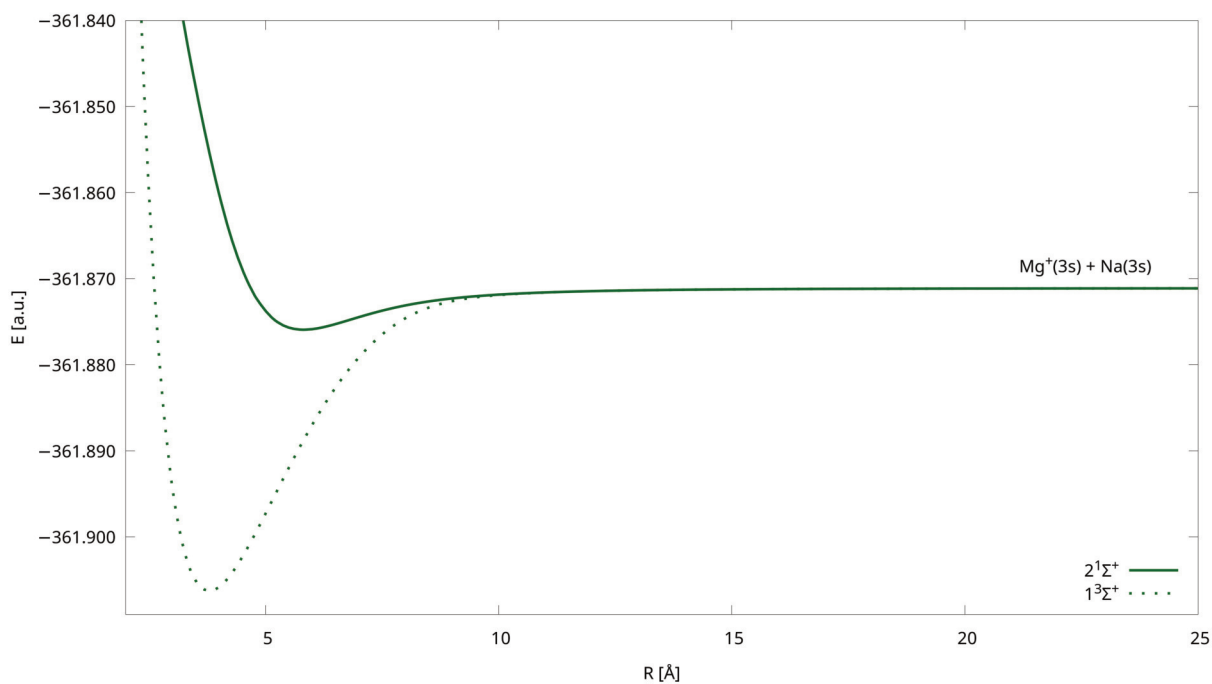
^f – Metoda zastosowana w pracy [218] to CCSD(T)/aug-cc-pCVQZ.

^g – Metoda użyta w pracy [263] jest oparta na pseudopotencjałach.

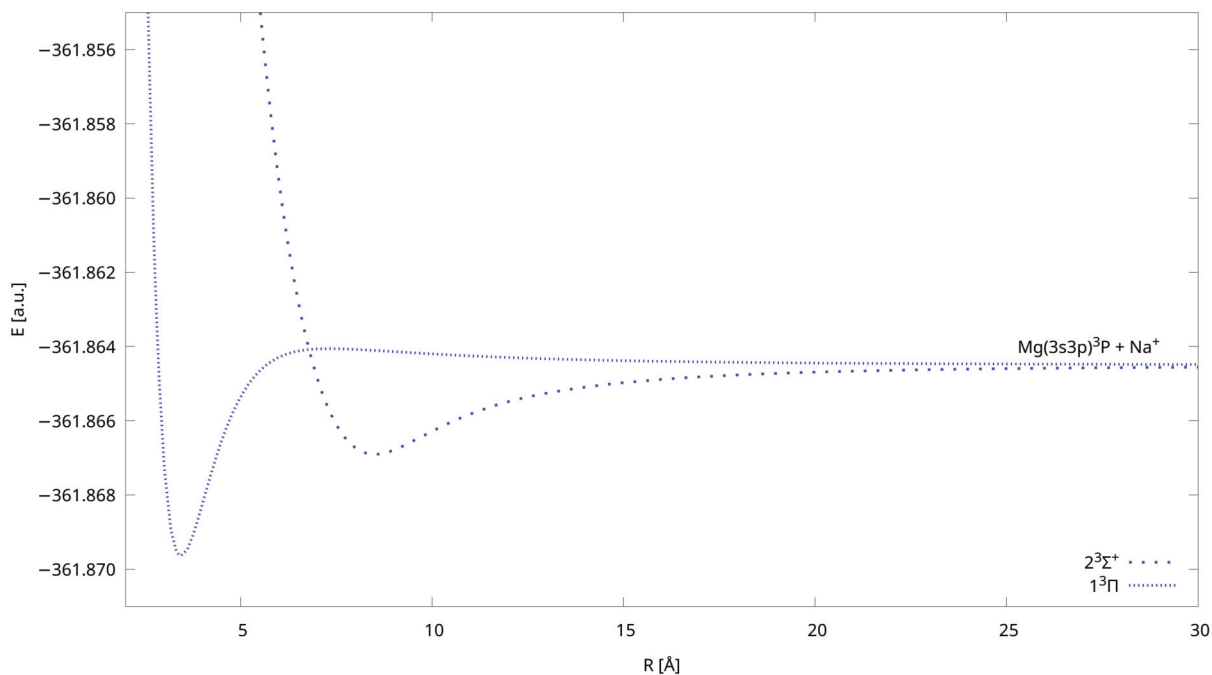
Otrzymane wartości stałych spektroskopowych metodą IH-FS-CCSD(2,0) są bliskie wartościom literaturowym. W szczególności warto porównać otrzymane tutaj wyniki z rezultatami uzyskanymi z użyciem modelu CCSDT z pracy [258] oraz z użyciem modelu CCSD(T) z pracy [218], dla których względne różnice procentowe dla wszystkich stałych spektroskopowych są mniejsze niż 3%. Jest to kolejny przykład, w którym IH-FS-CCSD(2,0) osiąga wyniki na poziomie tych wariantów metody CC, które uwzględniają wzbudzenia potrójne. Należy również zwrócić uwagę na fakt, że w cytowanych pracach nie wzięto pod uwagę efektów relatywistycznych dla atomów Na oraz Mg . Zastosowana w niniejszej rozprawie skalarna poprawka relatywistyczna DK3 dla kationu molekularnego $NaMg^+$ wykazuje jednak niezerowy wkład do wartości dla większości rozpatrywanych stałych spektroskopowych, zatem wpływ efektów relatywistycznych powinien być uwzględniany w obliczeniach.

3.4.3. Stany wzbudzone $NaMg^+$

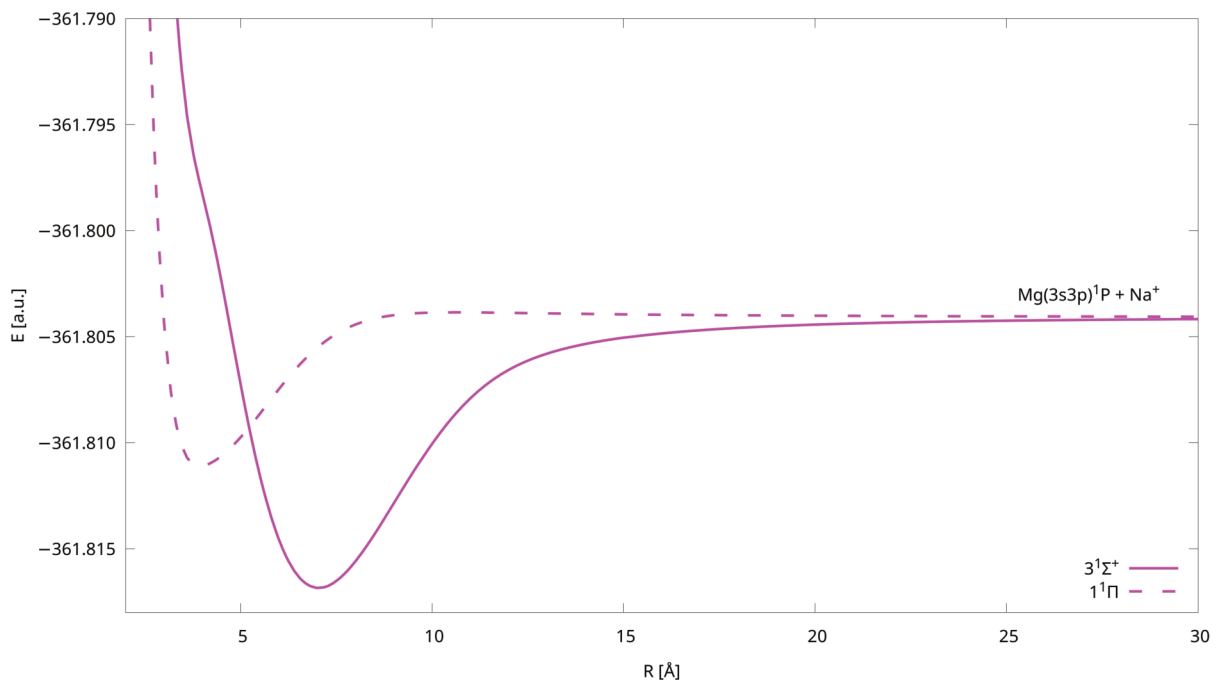
W tych badaniach przeanalizowano 19 stanów wzbudzonych o najniższej energii kationu molekularnego $NaMg^+$. Zostały one przypisane do 9 różnych granic dysocjacji. Obejmują one zarówno stany singletowe, jak i trypletowe, o symetrii Σ^+ , Π oraz Δ . Krzywe energii potencjalnej dla tych stanów przedstawiono na Rys. 32-40, stosując różne kolory dla poszczególnych granic dysocjacji, a także sześć odmiennych stylów krzywych na podstawie multipletowości i symetrii stanów.



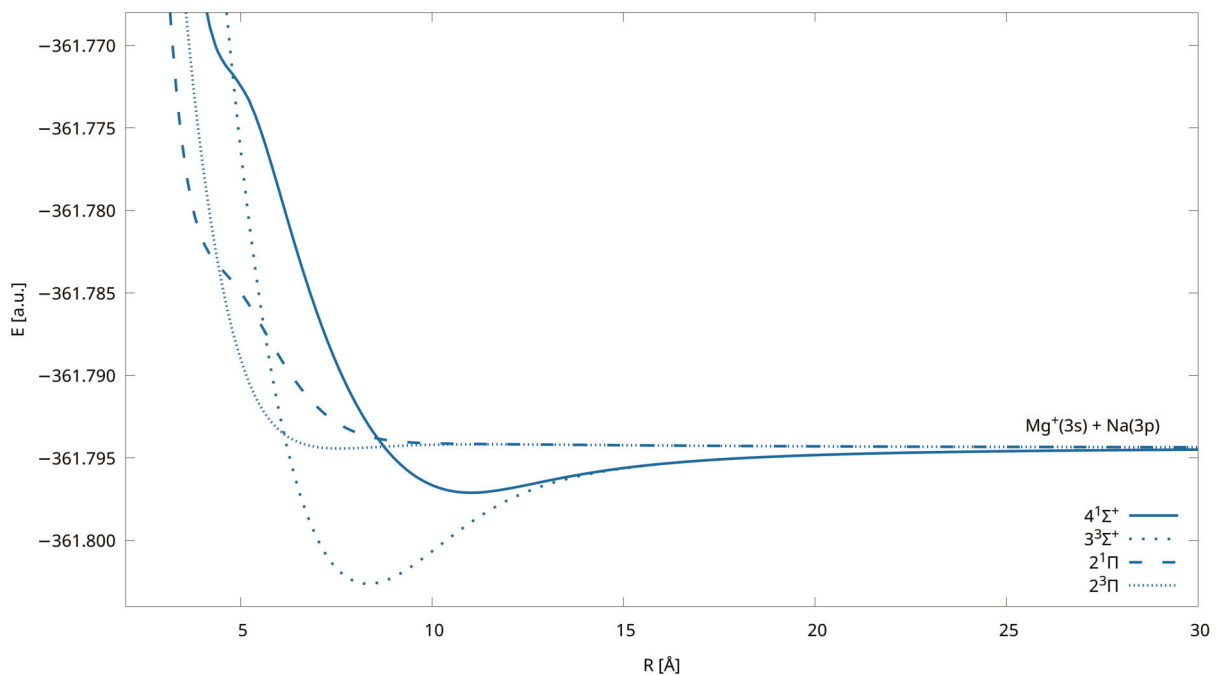
Rysunek 32: Krzywe energii potencjalnej $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Mg^+(3s)+Na(3s)$.



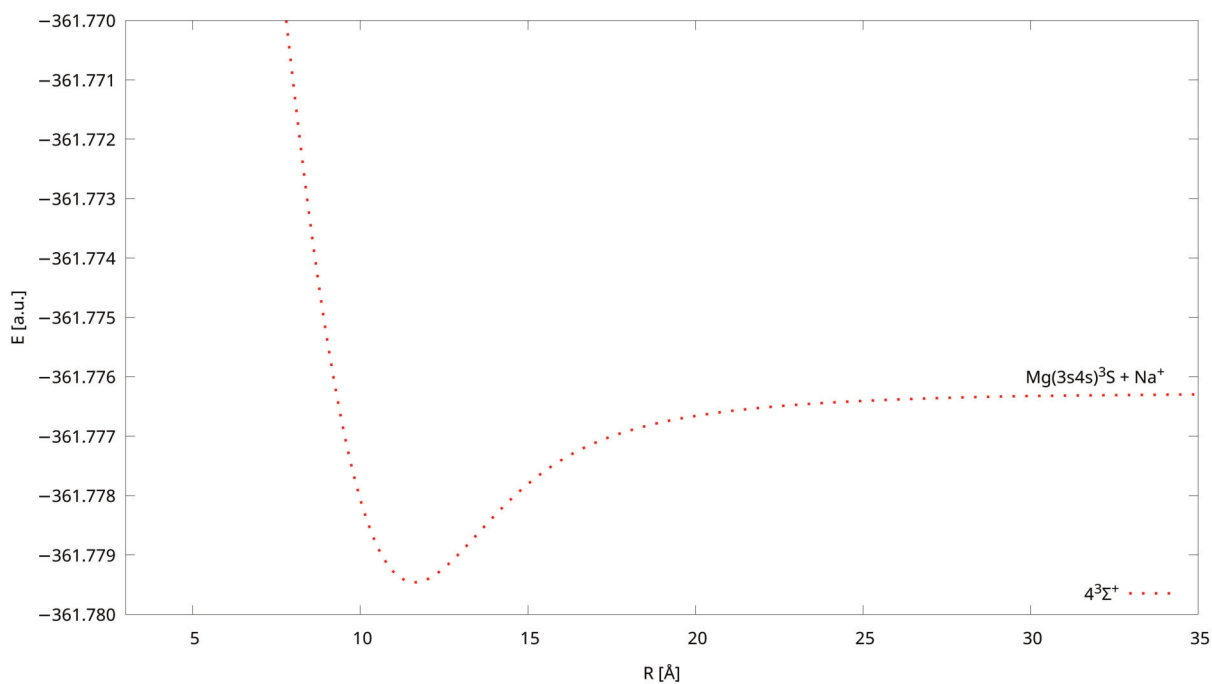
Rysunek 33: Krzywe energii potencjalnej $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Mg(3s3p)^3P+Na^+$.



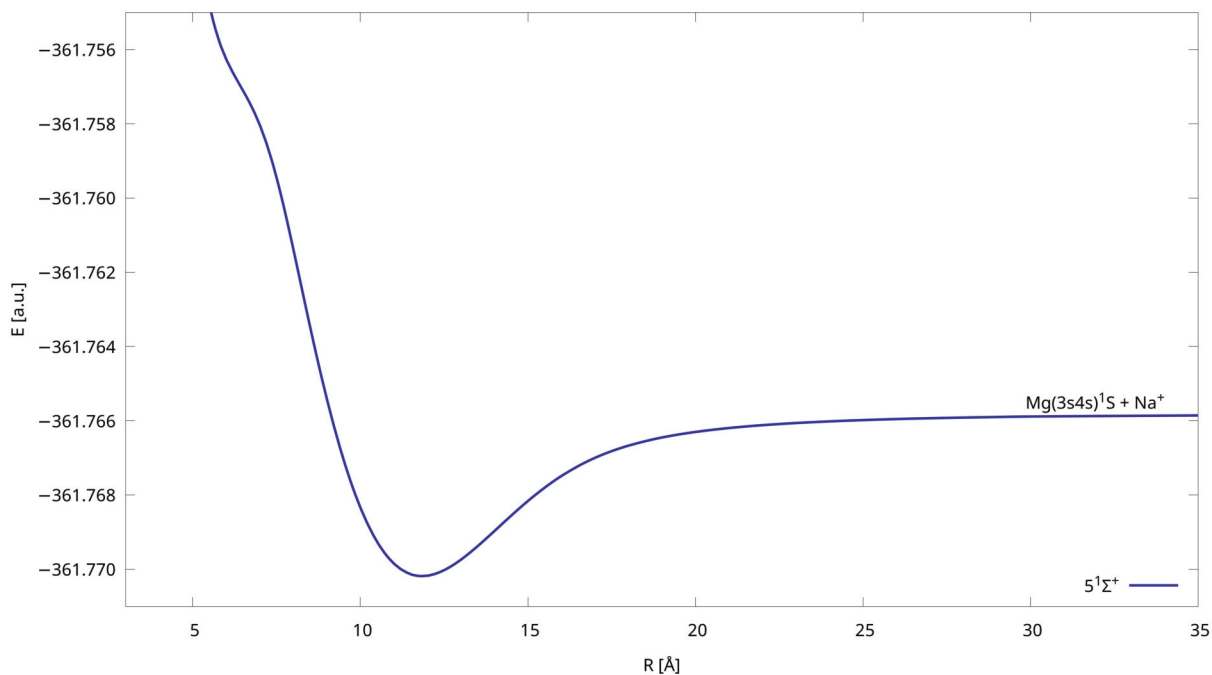
Rysunek 34: Krzywe energii potencjalnej $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Mg(3s3p)^1P + Na^+$.



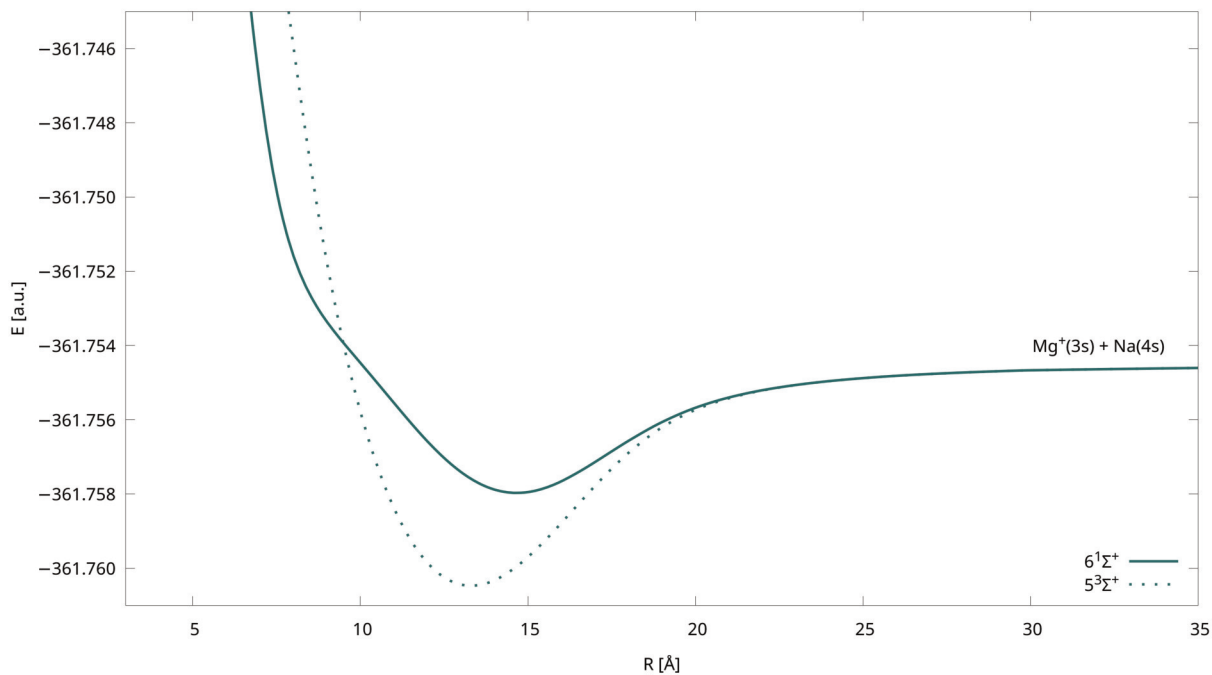
Rysunek 35: Krzywe energii potencjalnej $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Mg^+(3s) + Na(3p)$.



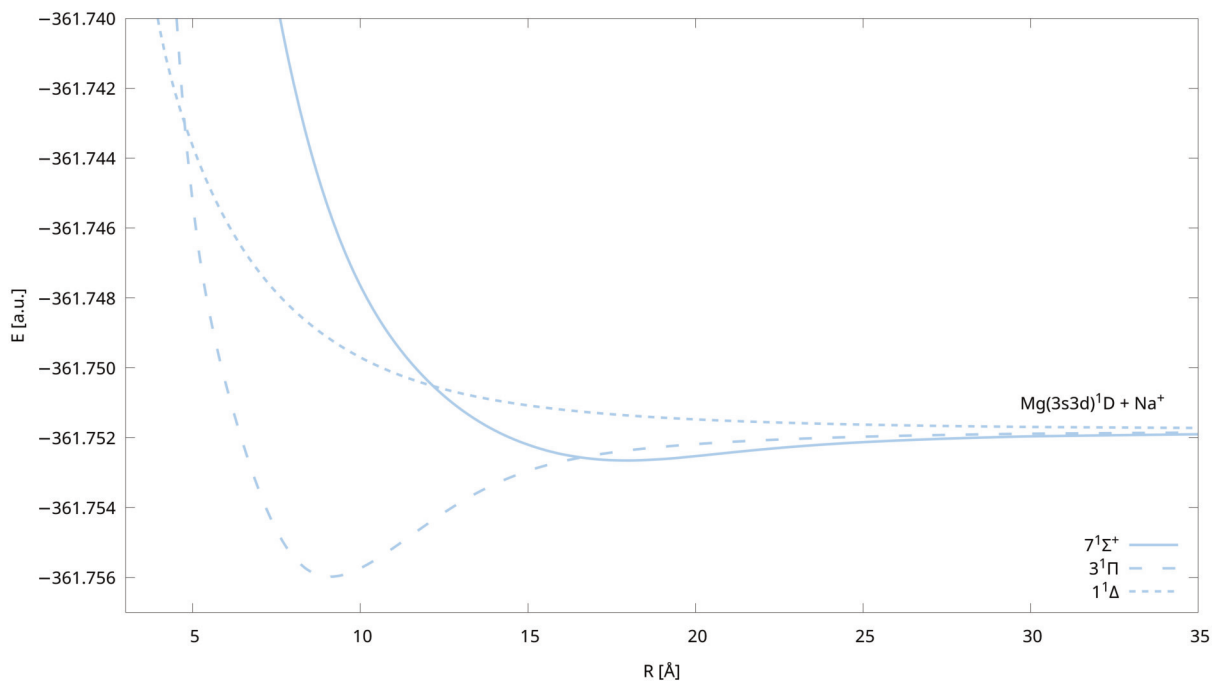
Rysunek 36: Krzywa energii potencjalnej $NaMg^+$ uzyskana metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanu $4^3\Sigma^+$ dysocjującego na $Mg(3s4s)^3S + Na^+$.



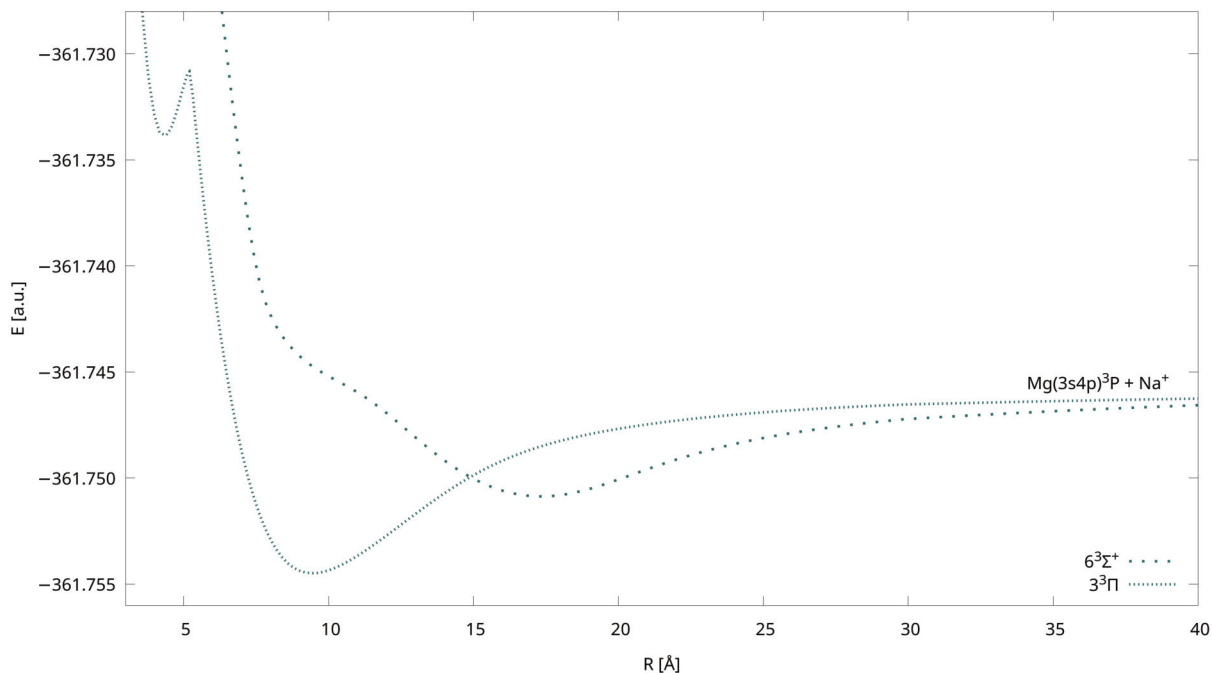
Rysunek 37: Krzywa energii potencjalnej $NaMg^+$ uzyskana metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanu $5^1\Sigma^+$ dysocjującego na $Mg(3s4s)^1S + Na^+$.



Rysunek 38: Krzywe energii potencjalnej $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Mg^+(3s)+Na(4s)$.



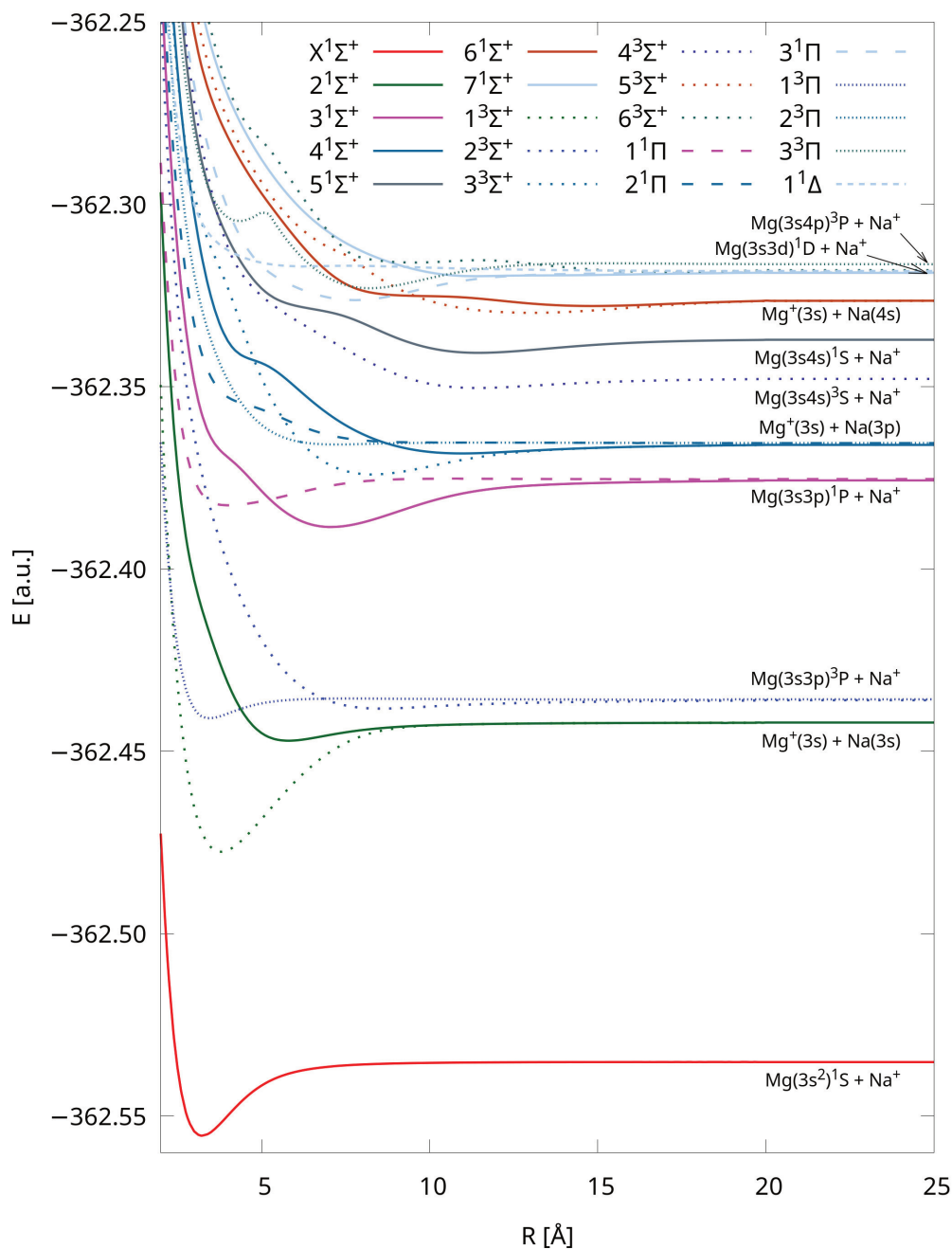
Rysunek 39: Krzywe energii potencjalnej $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Mg(3s3d)^1D+Na^+$.



Rysunek 40: Krzywe energii potencjalnej $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Mg(3s4p)^3P + Na^+$.

Wszystkie uzyskane krzywe energii potencjalnej są gładkie w całym zakresie odległości międzyatomowych. Stany $2^1\Pi$ oraz $1^1\Delta$ określono jako repulsywne, natomiast stan $3^3\Pi$ wykazuje obecność dwóch minimów. Zjawisko unikania przecięcia krzywych dla stanów o tej samej symetrii i multipletowości powoduje zniekształcenie kształtu krzywych począwszy od Rys. 34, w szczególności jest to widoczne dla krzywych zamieszczonych na Rys. 40.

Na Rys. 41 przedstawiono krzywe energii potencjalnej kationu molekularnego $NaMg^+$ dla stanu podstawowego i stanów wzbudzonych, uwzględniając efekty relatywistyczne przy użyciu skalarnej poprawki DK3 w bazie funkcyjnej aug-cc-pCVQZ-DK. Wyniki te posłużyły do określenia wkładu poprawki relatywistycznej do stałych spektroskopowych układu. Otrzymane krzywe nie wykazują istotnych różnic w kształcie w porównaniu do tych uzyskanych w bazie unANO-RCC+, prócz obecności dodatkowego, bardzo płytkiego minimum energetycznego dla stanu $6^3\Sigma^+$, co jest prawdopodobnie defektem zbyt małej bazy funkcyjnej, niewystarczającej do dokładnego opisu wysokoleżących stanów energetycznych, a wspomniane minimum stanowi *plateau*.



Rysunek 41: Krzywe energii potencjalnej $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK.

Tabela 19 zawiera stałe spektroskopowe wyznaczone dla stanów wzbudzonych kationu molekularnego $NaMg^+$. Zostały one porównane z dostępnymi w literaturze wynikami, które ograniczają się wyłącznie do prac teoretycznych: badania z użyciem wieloreferencyjnej metody mieszania konfiguracji z uwzględnieniem wzbudzeń pojedynczych i podwójnych (MRCISD) z prac [261] oraz [262], a także badania z wykorzystaniem pseudopotencjałów z publikacji [263].

Tabela 19: Stałe spektroskopowe stanów wzbudzonych $NaMg^+$: D_e , T_e , ω_e , $\omega_e x_e$ i B_e w cm^{-1} ; R_e w Å.

Sym.	D_e	T_e	R_e	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	Źródło
$Mg^+(3s) + Na(3s)$							
$2^1\Sigma^+$	1063 (4)	23713 (57)	5.803 (-0.012)	51.64 (0.27)	0.62 (0.00)	0.042 (0.000)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+^a
	1338		5.78				Teor. [261] ^b
	1226		6.13				Teor. [262] ^c
	1239	23665	5.77	2.23	0.96	0.042871	Teor. [263] ^d
$1^3\Sigma^+$	7705 (-18)	17070 (79)	3.792 (0.001)	121.33 (0.57)	0.45 (0.04)	0.100 (0.000)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+^a
	7797		3.94				Teor. [261] ^b
	7961		3.87				Teor. [262] ^c
	7778	17127	3.78	121.04	0.93	0.099907	Teor. [263] ^d
$Mg(3s3p)^3P + Na^+$							
$2^3\Sigma^+$	545 (18)	25721 (84)	8.492 (-0.015)	27.19 (0.27)	0.51 (0.04)	0.020 (0.000)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+^a
			Stan repulsywny				Teor. [261] ^b
	575		8.29				Teor. [262] ^c
	639	25901	8.30	27.70	0.08	0.02719	Teor. [263] ^d
$1^3\Pi$	1110 (-19)	25158 (123)	3.447 (0.002)	99.46 (-1.31)	1.77 (-0.05)	0.121 (0.000)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+^a
	1798		3.57				Teor. [261] ^b
	1262		3.71				Teor. [262] ^c
	1121	25420	3.44	98.54	2.07	0.120449	Teor. [263] ^d
$Mg(3s3p)^1P + Na^+$							
$3^1\Sigma^+$	2829 (28)	36713 (90)	7.005 (-0.035)	46.94 (0.16)	0.15 (0.00)	0.029 (0.000)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+^a
	3126		7.18				Teor. [262] ^c
	3067	36798	7.05	45.40	0.05	0.02805	Teor. [263] ^d
$1^1\Pi$	1536 (-5)	38006 (123)	3.953 (0.015)	53.20 (-0.94)	0.30 (-0.04)	0.092 (-0.001)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+^a
	1992		4.02				Teor. [261] ^b
	1249		4.00				Teor. [262] ^c
	1622	38244	4.02	46.92	0.45	0.086284	Teor. [263] ^d
$Mg^+(3s) + Na(3p)$							
$4^1\Sigma^+$	600 (1)	41071 (116)	11.013 (-0.007)	21.17 (-0.07)	0.23 (-0.01)	0.012 (0.000)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+^a
	740		10.51				Teor. [262] ^c
	685	41185	10.97	22.14	0.27	0.011868	Teor. [263] ^d
$3^3\Sigma^+$	1822 (11)	39848 (106)	8.317 (-0.014)	37.53 (0.13)	0.12 (0.00)	0.021 (0.000)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+^a
	2017	39853	8.27	3893	0.57	0.020857	Teor. [263] ^d
$2^1\Pi$			Stan repulsywny				IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+^a
			Stan repulsywny				Teor. [261] ^b
	81		10.24				Teor. [262] ^c
	77	41795	9.62	10.14	1.78	0.015641	Teor. [263] ^d
$2^3\Pi$	11 (1)	41659 (116)	7.618 (-0.008)	18.90 (3.99)	1.62 (0.86)	0.026 (0.001)	IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+^a
	122		7.58				Teor. [261] ^b
	172		7.58				Teor. [262] ^c
	207	41665	7.51	18.49	2.16	0.025287	Teor. [263] ^d

Tabela 19: Kont.

Sym.	D _e	T _e	R _e	ω _e	ω _e x _e	B _e	Źródło
<i>Mg(3s4s)³S + Na⁺</i>							
4 ³ Σ ⁺	697 (-8)	44921 (93)	11.628 (0.006)	22.17 (-0.13)	0.17 (0.00)	0.011 (0.000)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ ^a
	759	44942	11.52	22.48	0.11	0.010750	Teor. [263] ^d
<i>Mg(3s4s)¹S + Na⁺</i>							
5 ¹ Σ ⁺	939 (-22)	46952 (87)	11.842 (0.006)	22.83 (-0.19)	0.12 (0.01)	0.010 (0.000)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ ^a
	1013	47005	11.80	23.36	0.30	0.010259	Teor. [263] ^d
<i>Mg⁺(3s) + Na(4s)</i>							
6 ¹ Σ ⁺	762 (0)	49649 (104)	14.632 (-0.035)	15.80 (0.02)	0.06 (0.00)	0.008 (0.001)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ ^a
	920	49725	14.17	16.07	0.17	0.007103	Teor. [263] ^d
5 ³ Σ ⁺	1308 (-3)	49104 (108)	13.287 (-0.021)	20.29 (0.05)	0.04 (0.01)	0.008 (0.000)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ ^a
	1546	49099	12.98	20.49	0.10	0.008475	Teor. [263] ^d
<i>Mg(3s3d)¹D + Na⁺</i>							
7 ¹ Σ ⁺	224 (34)	50843 (131)	17.837 (-0.106)	11.14 (3.96)	0.42 (0.35)	0.004 (0.000)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ ^a
	258	50934	17.91	6.77	1.30	0.004463	Teor. [263] ^d
3 ¹ Π	1018 (98)	50122 (140)	9.107 (0.007)	21.96 (0.27)	0.12 (0.00)	0.017 (0.000)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ ^a
	1450	49743	9.32	25.56	0.10	0.016435	Teor. [263] ^d
1 ¹ Δ			Stan repulsywny				IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ ^a
			Stan repulsywny				Teor. [263] ^d
<i>Mg(3s4p)³P + Na⁺</i>							
6 ³ Σ ⁺	1058 (8)	51413 (107)	17.317 (-0.023)	13.62 (0.06)	0.02 (-0.02)	0.005 (0.000)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ ^a
	1194	51306	17.36	14.19	0.50	0.004714	Teor. [263] ^d
3 ³ Π	-2792 (-112)	55062 (227)	4.325 (-0.005)	107.33 (6.66)	1.28 (0.00)	0.077 (0.000)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ ^a
1. min.	519	55510	4.33	95.93	0.56	0.076224	Teor. [263] ^d
3 ³ Π	1848 (3)	50422 (112)	9.443 (-0.002)	25.47 (0.06)	0.10 (0.00)	0.016 (0.000)	IH-FS-CCSD(2,0)/ unANO-RCC+ ^a
2. min.	2562	49948	9.462	28.93	0.56	0.076224	Teor. [263] ^d

^a – Główna metoda zastosowana w niniejszej pracy, czyli IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ z dodaną skalarną poprawką relatywistyczną DK3. Wartość poprawki podana jest w nawiasach.

^b – Metoda zastosowana w pracy [261] to MRCISD.

^c – Metoda zastosowana w pracy [262] to MRCISD.

^d – Metoda użyta w pracy [263] jest oparta na pseudopotencjałach.

Wyniki uzyskane metodą MRCISD z lat 80. XX wieku zawarte w publikacjach [261, 262] zauważalnie odbiegają od rezultatów uzyskanych zarówno w niniejszej pracy, jak i w publikacji Farjallah i in. z 2020 roku [263]. W cytowanych publikacjach występuje także bardzo płytkie minimum dla stanu 2¹Π, które nie pojawia się w prezentowanych tutaj wynikach uzyskanych dużo bardziej zaawansowaną metodą IH-FS-CCSD(2,0). Ze względu na to, że wyniki z pracy [263] są jedynymi dostępnymi dla wszystkich stanów elektronowych *NaMg⁺* obliczonych w niniejszej pracy, a także stanowią najnowsze dane literaturowe dotyczące tego kationu molekularnego, dalsze omówienie wyników zostanie przeprowadzone głównie w odniesieniu do wspomnianej publikacji.

Podobieństwo między prezentowanymi w niniejszej rozprawie wynikami a danymi z pracy [263] zależne jest od rozważanej stałej spektroskopowej oraz badanego stanu elektronowego. Widoczne jest duże pokrewieństwo dla wartości *R_e*,

co implikuje to samo dla uzyskanych wartości B_e – wyjątkiem jest stan $3^3\Pi$, dla którego Farjallah i in. podają tę samą wartość B_e dla obu minimów. Dla stałej spektroskopowej T_e wyniki odbiegają najmniej względem cytowanych rezultatów – największa względna różnica procentowa, wynosząca około 1.5%, występuje dla stanu $1^3\Pi$, a dla większości stanów różnica ta jest mniejsza niż 1%. Zmienność między uzyskanymi w niniejszej rozprawie wartościami a tymi pochodzącymi z pracy [263] jest większa dla stałej ω_e . Dla niektórych stanów obserwujemy bardzo duże podobieństwo, w tym dla stanu $4^3\Sigma^+$, natomiast dla innych występują większe różnice (np. $2^1\Sigma^+$ i $3^3\Sigma^+$). Analogicznie, większe różnice między uzyskanymi wynikami a cytowaną publikacją występują w przypadku stałej $\omega_e x_e$. Podsumowując, pokrewieństwo stałych spektroskopowych z wynikami z pracy [263] jest w większości przypadków zadowalające, z niewielkimi różnicami dla niektórych stanów elektronowych.

Reasumując, w tym badaniu przeanalizowano krzywe energii potencjalnej oraz stałe spektroskopowe kationu molekularnego $NaMg^+$ przy użyciu metody IH-FS-CCSD(2,0) oraz bazy unANO-RCC+. Po raz pierwszy w obliczeniach krzywych energii potencjalnej tego układu wykorzystano wymiarowo ekstensywną metodę typu *ab initio*, uwzględniającą korelację wszystkich elektronów i funkcję referencyjną RHF dla całego zakresu odległości międzyatomowych. Potwierdzono skuteczność metody IH-FS-CCSD(2,0) w badaniach układów dwuatomowych, będących kationami molekularnymi złożonymi z metali alkalicznych i ziem alkalicznych. Uzyskane w tych badaniach wyniki dla $NaMg^+$ mogą zostać potraktowane jako wartości referencyjne dla przyszłych badań eksperymentalnych. Doświadczalna weryfikacja uzyskanych tutaj wyników teoretycznych byłaby bardzo pożądana, zwłaszcza w badaniach przeprowadzanych w warunkach ultrazimnych.

4. Wnioski i podsumowanie

Główny cel postawiony w niniejszej rozprawie doktorskiej zakładał niezwykle dokładny opis stanów elektronowych dla czterech wybranych dimerów złożonych z metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych, tj.: $LiRb^+$, $LiRb$, $LiMg^+$, $NaMg^+$. Dokonano tego, wyznaczając krzywe energii potencjalnej oraz stałe spektroskopowe tych układów przy użyciu kwantowo-chemicznych metod teoretycznych z rodziny metod sprzężonych klasterów, w szczególności wieloreferencyjnej metody sprzężonych klasterów w ujęciu przestrzeni Focka z użyciem hamiltonianu pośredniego IH-FS-CC. Cel ten został w pełni zrealizowany w wieloetapowym procesie badawczym. Rozpoczęto od opracowania danych literaturowych, w tym dostępnych wyników eksperymentalnych, a także teoretycznych badanych układów. Następnie dobrano odpowiednie metody badawcze: jednoreferencyjne warianty metody CC, a także wieloreferencyjną metodę sprzężonych klasterów w ujęciu przestrzeni Focka z użyciem hamiltonianu pośredniego w sektorach (1,0) oraz (2,0). W kolejnym kroku wykonano testy baz funkcyjnych i zdecydowano się na odpowiedni ich dobór, a także dobrano rozmiar przestrzeni aktywnych w badaniach przeprowadzanych z użyciem metody IH-FS-CCSD(2,0). W dalszej kolejności zrealizowano obliczenia energii w szerokim zakresie odległości międzyatomowych od okolic równowagowych długości wiązania aż do granic dysocjacji. Obliczenia wykonano w wariantcie nierelatywistycznym oraz z uwzględnieniem skalarnych poprawek relatywistycznych DK3. Uzyskane rezultaty posłużyły do przygotowania

krzywych energii potencjalnej, a także wyznaczenia stałych spektroskopowych, w których uwzględniono wpływ efektów relatywistycznych. Ostatecznie przygotowano szereg wykresów oraz tabel i przeprowadzono wnikliwą analizę otrzymanych wartości, w tym analizę porównawczą z dostępnymi wynikami literaturowymi, oraz interpretację uzyskanych wyników.

W rozdziale *Wprowadzenie* przedstawiono ogólne założenia pracy oraz znaczenie badawcze molekuł i kationów molekularnych złożonych z metali pierwszej i drugiej grupy układu okresowego, a także nakreślono problemy spotykane w opisie procesu dysocjacji takich układów. Rozdział *Wstęp teoretyczny* zawierał kolejno: opis metody Hartree-Focka (w tym różnych jej wariantów), podstawowe informacje na temat baz funkcyjnych oraz korelacji elektronowej, następnie omówienie jednoreferencyjnej metody sprzężonych klasterów i używanych w niniejszej pracy wariantów, a na koniec zaprezentowano wieloreferencyjną metodę sprzężonych klasterów, w szczególności jej implementację w ujęciu przestrzeni Focka wraz z najważniejszą stosowaną tutaj metodą IH-FS-CCSD. W rozdziale *Wyniki badań* omówiono kolejno rezultaty dla: kationu molekularnego $LiRb^+$, molekuly $LiRb$, kationu molekularnego $LiMg^+$ oraz kationu molekularnego $NaMg^+$. Wyszczególniono dla każdego badanego układu opis zastosowanych metod obliczeniowych, omówienie i analizę stanu podstawowego oraz omówienie i analizę stanów wzbudzonych. Większość rezultatów zawiera się w zaprezentowanych w pracy Rysunkach (krzywe energii potencjalnej) i Tabelach (stałe spektroskopowe).

Uzyskane w niniejszej rozprawie krzywe energii potencjalnej są kluczowe z punktu widzenia przyszłych badań eksperymentalnych wspomnianych układów, ponieważ zwykle synteza tego typu cząsteczek i kationów molekularnych w warunkach ultrazimnych odbywa się w procesie fotoasocjacji. Bez niezwykle dokładnych krzywych energii potencjalnej uzyskanych dla stanu podstawowego i stanów wzbudzonych badanego układu, niemożliwe jest kompletne zaplanowanie tego procesu.

Rozwiązywany w niniejszej rozprawie problem poprawnego opisu procesu dysocjacji homolitycznej, czyli rozpadu wiązań chemicznych jest jednym z trudniejszych zagadnień, z którymi nadal zmagają się chemia kwantowa, ponieważ cząsteczka o zamkniętopowłokowej strukturze w pobliżu równowagowej długości wiązania, przyjmuje charakter otwartopowłokowy w granicy dysocjacji. Z tego powodu stosowanie metody obliczeniowej opartej na funkcji RHF, wygodnej z punktu widzenia obliczeń korelacyjnych, traci sens dla długości wiązań dalekich od równowagowych. W poniższej pracy skorzystano z metody IH-FS-CCSD w sektorach (1,0) i (2,0), która umożliwiła przyjęcie jako układu referencyjnego układu jedno- oraz dwukrotnie zjonizowanego dodatnio – w ten sposób układ może dysocjować na zamkniętopowłokowe fragmenty oraz możliwe jest skorzystanie z funkcji referencyjnej RHF w całym zakresie odległości międzyatomowych. Z użyciem formalizmu powinowactwa elektronowego otrzymuje się energie stanu podstawowego i stanów wzbudzonych interesujących nas układów. Metoda IH-FS-CCSD jest metodą typu *ab initio*, jest uniwersalna, wymiarowo ekstensywna i uwzględnia korelację wszystkich elektronów. Metoda ta eliminuje również problem stanów intruderowych, który przez lata stanowił duże wyzwanie w skutecznej implementacji różnych wariantów FS-MRCC, gdyż obecność tych stanów powodowała trudności ze zbieżnością równań.

W ramach pracy przygotowano także bazę funkcyjną unANO-RCC+ dla atomów

Li, *Mg* oraz *Na*, która stanowi rozszerzoną o funkcje dyfuzyjne rozkontraktowaną bazę funkcyjną ANO-RCC. Na podstawie otrzymanych wyników energii dla każdego z badanych układów udowodniono wymiarową konsystencję metody IH-FS-CCSD.

W rozprawie zbadano 11 stanów elektronowych *LiRb*⁺, 22 stany elektronowe *LiRb*, 15 stanów elektronowych *LiMg*⁺ oraz 20 stanów elektronowych *NaMg*⁺. Dla wszystkich badanych układów po raz pierwszy dla tak wielu stanów elektronowych skorzystano z metody typu *ab initio* opartej na funkcji RHF z korelacją wszystkich elektronów. Wyznaczone stałe spektroskopowe to: równowagowa długość wiązania R_e , głębokość studni potencjału D_e , adiabatyczne energie wzbudzeń T_e , częstość harmoniczna ω_e , poprawka anharmoniczna $\omega_e x_e$ oraz równowagowa stała rotacyjna B_e . Wszystkie uzyskane stałe spektroskopowe metodą IH-FS-CCSD uwzględniały wpływ efektów relatywistycznych dzięki użyciu skalarnej poprawki relatywistycznej DK3. Dla cząsteczki *LiRb* wykazano, że metoda IH-FS-CCSD(2,0) świetnie odtwarza eksperymentalne wartości stałych spektroskopowych, a dla stałej R_e dla stanu podstawowego uzyskano identyczny rezultat, co w pracy eksperymentalnej [239]. Obliczono także wartość momentu dipolowego μ dla stanu podstawowego *LiRb*, a względna różnica procentowa uzyskanej wartości różniła się od rezultatów eksperymentalnych o zaledwie 1-2%. Podobnie w badaniach dotyczących kationu molekularnego *LiMg*⁺ zaobserwowano, że wszystkie uzyskane w niniejszej rozprawie wartości stałej ω_e dla stanu podstawowego, wyznaczone z użyciem różnych wariantów metody CC, są bliższe wartości eksperymentalnej niż jakiegokolwiek inne wyniki teoretyczne pochodzące z dotychczasowych publikacji. W badaniach wszystkich wspomnianych układów zaobserwowano, że zazwyczaj wyniki uzyskane metodą IH-FS-CCSD osiągają jakość rezultatów uzyskanych wariantami metody CC, które uwzględniają wzbudzenia potrójne. Po raz pierwszy wykonano obliczenia metodą IH-FS-CCSD(2,0) dla kationów molekularnych złożonych z metali 1. i 2. grupy układu okresowego, co udowadnia szeroką gamę zastosowań w obliczeniach z użyciem tego modelu.

Przeprowadzone w niniejszej rozprawie badania otwierają szerokie możliwości, zarówno w dalszych badaniach teoretycznych, jak i możliwych pracach eksperymentalnych. Metoda IH-FS-CC może w przyszłości posłużyć do badań bardziej złożonych układów, zwłaszcza dzięki niedawnej implementacji sektora (3,0) [33, 151], co pozwala na prowadzenie obliczeń dla układów zawierających trzy elektrony walencyjne, np. neutralne dimery złożone z metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych czy dwuatomowe węgliki metali alkalicznych [33]. Przyszłe badania eksperymentalne układów *LiRb*⁺, *LiRb*, *LiMg*⁺ i *NaMg*⁺ mogą pozwolić na wyznaczenie krzywych energii potencjalnej i stałych spektroskopowych dla tych stanów elektronowych, których do tej pory jeszcze nie badano, a wyniki zaprezentowane w niniejszej rozprawie mogą stanowić wskazówkę dla poprawnej interpretacji wyników doświadczalnych. Ponadto przebadane tutaj układy wykazują ogromny potencjał w zastosowaniach do obserwacji bardzo specyficznych zjawisk, takich jak efekty kolizyjne, rezonans Feshbacha czy ultrazimne reakcje chemiczne, a także mogą posłużyć w budowie komputerów kwantowych i przeprowadzania z ich pomocą obliczeń czy symulacji.

Podziękowania

Działania badawcze zostały wsparte ze środków przyznanych w ramach programu Inicjatywa Doskonałości Badawczej Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, programu PROM Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej oraz ze środków na działalność naukową doktorantów Szkoły Doktorskiej w Uniwersytecie Śląskim w Katowicach.

Wykaz tabel

1	Wykładniki dodanych funkcji dyfuzyjnych dla atomów <i>Li</i> oraz <i>Rb</i> w bazie funkcyjnej unANO-RCC+ dla powłok typu s, p oraz d.	39
2	Energie wzbudzeń uzyskane dla atomów <i>Li</i> i <i>Rb</i> w bazie funkcyjnej unANO-RCC+.	40
3	Energie stanów elektronowych w granicy dysocjacji dla kationu molekularnego <i>LiRb</i> ⁺ i energie atomowe uzyskane w bazie unANO-RCC+.	40
4	Stałe spektroskopowe stanu podstawowego <i>LiRb</i> ⁺	43
5	Stałe spektroskopowe stanów wzbudzonych <i>LiRb</i> ⁺	50
6	Energie stanów elektronowych w granicy dysocjacji dla cząsteczki <i>LiRb</i> i energie atomowe uzyskane w bazie funkcyjnej unANO-RCC+.	52
7	Stałe spektroskopowe stanu podstawowego <i>LiRb</i>	56
8	Moment dipolowy stanu podstawowego molekuly <i>LiRb</i>	57
9	Stałe spektroskopowe stanów wzbudzonych <i>LiRb</i>	63
10	Wykładniki dodanych funkcji dyfuzyjnych dla atomów <i>Li</i> oraz <i>Mg</i> w bazie unANO-RCC+ dla powłok typu s, p oraz d.	69
11	Energie wzbudzeń uzyskane dla atomu <i>Mg</i> w bazie funkcyjnej unANO-RCC+.	69
12	Energie stanów elektronowych w granicy dysocjacji dla kationu molekularnego <i>LiMg</i> ⁺ i energie atomowe uzyskane w bazie unANO-RCC+.	70
13	Stałe spektroskopowe stanu podstawowego <i>LiMg</i> ⁺	72
14	Stałe spektroskopowe stanów wzbudzonych <i>LiMg</i> ⁺	78
15	Wykładniki dodanych funkcji dyfuzyjnych dla atomów <i>Na</i> oraz <i>Mg</i> w bazie unANO-RCC+ dla powłok typu s, p oraz d.	81
16	Energie wzbudzeń uzyskane dla atomu <i>Na</i> w bazie funkcyjnej unANO-RCC+.	81
17	Energie stanów elektronowych w granicy dysocjacji dla kationu molekularnego <i>NaMg</i> ⁺ i energie atomowe uzyskane w bazie unANO-RCC+.	81
18	Stałe spektroskopowe stanu podstawowego <i>NaMg</i> ⁺	84
19	Stałe spektroskopowe stanów wzbudzonych <i>NaMg</i> ⁺	91
S1	Całkowite wartości energii kationu molekularnego <i>LiRb</i> ⁺ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu <i>X</i> ² Σ ⁺	123
S2	Całkowite wartości energii kationu molekularnego <i>LiRb</i> ⁺ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu <i>2</i> ² Σ ⁺	124
S3	Całkowite wartości energii kationu molekularnego <i>LiRb</i> ⁺ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu <i>3</i> ² Σ ⁺	125
S4	Całkowite wartości energii kationu molekularnego <i>LiRb</i> ⁺ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu <i>4</i> ² Σ ⁺	126
S5	Całkowite wartości energii kationu molekularnego <i>LiRb</i> ⁺ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu <i>5</i> ² Σ ⁺	127
S6	Całkowite wartości energii kationu molekularnego <i>LiRb</i> ⁺ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu <i>6</i> ² Σ ⁺	128
S7	Całkowite wartości energii kationu molekularnego <i>LiRb</i> ⁺ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu <i>7</i> ² Σ ⁺	129

S8	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu $1^2\Pi$	130
S9	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu $2^2\Pi$	131
S10	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu $3^2\Pi$	132
S11	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu $1^2\Delta$	133
S12	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse dla stanu $X^2\Sigma^+$	134
S13	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse dla stanu $2^2\Sigma^+$	135
S14	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse dla stanu $3^2\Sigma^+$	136
S15	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse dla stanu $4^2\Sigma^+$	137
S16	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse dla stanu $5^2\Sigma^+$	138
S17	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse dla stanu $6^2\Sigma^+$	139
S18	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse dla stanu $7^2\Sigma^+$	140
S19	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse dla stanu $1^2\Pi$	141
S20	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse dla stanu $2^2\Pi$	142
S21	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse dla stanu $3^2\Pi$	143
S22	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse dla stanu $1^2\Delta$	144
S23	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $X^1\Sigma^+$	145
S24	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $2^1\Sigma^+$	146
S25	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $3^1\Sigma^+$	147

S26	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $4^1\Sigma^+$. .	148
S27	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $5^1\Sigma^+$. .	149
S28	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $6^1\Sigma^+$. .	150
S29	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $7^1\Sigma^+$. .	151
S30	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $1^3\Sigma^+$. .	152
S31	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $2^3\Sigma^+$. .	153
S32	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $3^3\Sigma^+$. .	154
S33	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $4^3\Sigma^+$. .	155
S34	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $5^3\Sigma^+$. .	156
S35	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $6^3\Sigma^+$. .	157
S36	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $1^1\Pi$. .	158
S37	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $2^1\Pi$. .	159
S38	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $3^1\Pi$. .	160
S39	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $1^3\Pi$. .	161
S40	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $2^3\Pi$. .	162
S41	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $3^3\Pi$. .	163
S42	Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $1^1\Delta$. .	164

Wykaz rysunków

1	Definicja poziomów elektronowych i ich symboli.	27
2	Krzywe energii potencjalnej dla stanu podstawowego $LiRb^+$ uzyskane w bazie unANO-RCC+ z użyciem różnych wariantów metody CC. .	42
3	Krzywe energii potencjalnej dla stanu podstawowego $LiRb^+$ uzyskane w bazie Sadlej-pVTZ z użyciem wariantów IH-FS-CCSD(1,0) oraz IH-FS-CCSDT(1,0).	42
4	Krzywa energii potencjalnej $LiRb^+$ uzyskana metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu $2^2\Sigma^+$ dysocjującego na $Li^+ + Rb(5s)$	44
5	Krzywe energii potencjalnej $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Li(2p) + Rb^+$	45
6	Krzywe energii potencjalnej $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Li^+ + Rb(5p)$	45
7	Krzywa energii potencjalnej $LiRb^+$ uzyskana metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu $5^2\Sigma^+$ dysocjującego na $Li(3s) + Rb^+$	46
8	Krzywe energii potencjalnej $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Li^+ + Rb(4d)$	46
9	Krzywa energii potencjalnej $LiRb^+$ uzyskana metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu $7^2\Sigma^+$ dysocjującego na $Li^+ + Rb(6s)$	47
10	Krzywe energii potencjalnej $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse.	48
11	Krzywe energii potencjalnej dla stanów wzbudzonych $LiRb^+$ uzyskane w bazie Sadlej-pVTZ z użyciem wariantów IH-FS-CCSD(1,0) oraz IH-FS-CCSDT(1,0).	49
12	Krzywe energii potencjalnej dla stanu podstawowego $LiRb$ uzyskane w bazie unANO-RCC+ z użyciem różnych wariantów metody CC. .	54
13	Krzywa energii potencjalnej dla stanu podstawowego $X^1\Sigma^+$ cząsteczki $LiRb$ uzyskana metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ w porównaniu z krzywą eksperymentalną [239].	55
14	Krzywa energii potencjalnej $LiRb$ uzyskana metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanu $1^3\Sigma^+$ dysocjującego na $Li(2s) + Rb(5s)$	58
15	Krzywe energii potencjalnej $LiRb$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Li(2s) + Rb(5p)$	58
16	Krzywe energii potencjalnej $LiRb$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Li(2p) + Rb(5s)$	59
17	Krzywe energii potencjalnej $LiRb$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Li(2s) + Rb(4d)$	59

18	Krzywe energii potencjalnej LiRb uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na Li(2s)+Rb(6s).	60
19	Krzywe energii potencjalnej LiRb uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na Li(2s)+Rb(6p).	60
20	Krzywa energii potencjalnej dla stanu $2^1\Pi$ LiRb uzyskana metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ w porównaniu z krzywą eksperymentalną [240].	61
21	Krzywe energii potencjalnej LiRb uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse. Rysunek na podstawie [191].	62
22	Krzywe energii potencjalnej dla stanu podstawowego $LiMg^+$ uzyskane w bazie unANO-RCC+ z użyciem różnych wariantów metody CC. Na górnym panelu przedstawiono krzywe uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) oraz CCSD, a na dolnym panelu z użyciem wariantów CCSD(T), CCSDT-1, CCSDT-3 oraz CCSDT.	71
23	Krzywe energii potencjalnej $LiMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Mg^+(3s)+Li(2s)$	73
24	Krzywe energii potencjalnej $LiMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Mg(3s3p)^3P+Li^+$	73
25	Krzywe energii potencjalnej $LiMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Mg^+(3s)+Li(2p)$	74
26	Krzywe energii potencjalnej $LiMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Mg(3s3p)^1P+Li^+$	74
27	Krzywa energii potencjalnej $LiMg^+$ uzyskana metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanu $4^3\Sigma^+$ dysocjującego na $Mg(3s4s)^3S+Li^+$	75
28	Krzywa energii potencjalnej $LiMg^+$ uzyskana metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanu $5^1\Sigma^+$ dysocjującego na $Mg(3s4s)^1S+Li^+$	75
29	Krzywe energii potencjalnej $LiMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Mg^+(3s)+Li(3s)$	76
30	Krzywe energii potencjalnej $LiMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/ANO-RCC. Rysunek na podstawie [192]. . .	77
31	Krzywe energii potencjalnej dla stanu podstawowego $NaMg^+$ uzyskane w bazie unANO-RCC+ z użyciem różnych wariantów metody CC. Na górnym panelu przedstawiono krzywe uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) oraz CCSD, a na dolnym panelu z użyciem wariantów CCSD(T), CCSDT-1 oraz CCSDT-3.	83
32	Krzywe energii potencjalnej $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Mg^+(3s)+Na(3s)$	85

33	Krzywe energii potencjalnej $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Mg(3s3p)^3P+Na^+$	85
34	Krzywe energii potencjalnej $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Mg(3s3p)^1P+Na^+$	86
35	Krzywe energii potencjalnej $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Mg^+(3s)+Na(3p)$	86
36	Krzywa energii potencjalnej $NaMg^+$ uzyskana metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanu $4^3\Sigma^+$ dysocjującego na $Mg(3s4s)^3S+Na^+$	87
37	Krzywa energii potencjalnej $NaMg^+$ uzyskana metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanu $5^1\Sigma^+$ dysocjującego na $Mg(3s4s)^1S+Na^+$	87
38	Krzywe energii potencjalnej $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Mg^+(3s)+Na(4s)$	88
39	Krzywe energii potencjalnej $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Mg(3s3d)^1D+Na^+$	88
40	Krzywe energii potencjalnej $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0)/unANO-RCC+ dla stanów dysocjujących na $Mg(3s4p)^3P+Na^+$	89
41	Krzywe energii potencjalnej $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK.	90

Bibliografia

- [1] G. Pupillo, A. Griessner, A. Micheli, M. Ortner, D.-W. Wang, P. Zoller, „Cold Atoms and Molecules in Self-Assembled Dipolar Lattices”, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 050402 (2008).
- [2] P. Weckesser, F. Thielemann, D. Wiater, A. Wojciechowska, L. Karpa, K. Jachymski, M. Tomza, T. Walker, T. Schaetz, „Observation of Feshbach resonances between a single ion and ultracold atoms”, *Nature* **600**, 429–433 (2021).
- [3] H. Doerk, Z. Idziaszek, T. Calarco, „Atom-Ion Quantum Gate”, *Phys. Rev. A* **81**, 012708 (2010).
- [4] U. Bissbort, D. Cocks, A. Negretti, Z. Idziaszek, T. Calarco, F. Schmidt-Kaler, W. Hofstetter, R. Gerritsma, „Emulating Solid-State Physics with a Hybrid System of Ultracold Ions and Atoms”, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 080501 (2013).
- [5] P. S. Żuchowski, M. Kosicki, M. Kodrycka, P. Soldán, „Van Der Waals Coefficients for Systems with Ultracold Polar Alkali-Metal Molecules”, *Phys. Rev. A* **87**, 022706 (2013).
- [6] P. Eberle, A. D. Dörfler, C. von Planta, K. Ravi, S. Willitsch, „A Dynamic Ion–Atom Hybrid Trap for High-Resolution Cold-Collision Studies”, *ChemPhysChem* **17**, 3769–3775 (2016).
- [7] M. McDonald, B. H. McGuyer, F. Apfelbeck, C.-H. Lee, I. Majewska, R. Moszynski, T. Zelevinsky, „Photodissociation of ultracold diatomic strontium molecules with quantum state control”, *Nature* **535**, 122–126 (2016).
- [8] J. Wolf, M. Deiß, A. Krüchow, E. Tiemann, B. P. Ruzic, Y. Wang, J. P. D’Incao, P. S. Julienne, J. H. Denschlag, „State-to-State Chemistry for Three-Body Recombination in an Ultracold Rubidium Gas”, *Science* **358**, 921–924 (2017).
- [9] M. Tomza, K. Jachymski, R. Gerritsma, A. Negretti, T. Calarco, Z. Idziaszek, P. S. Julienne, „Cold Hybrid Ion-Atom Systems”, *Rev. Mod. Phys.* **91**, 035001 (2019).
- [10] A. Devolder, P. Brumer, T. V. Tscherbul, „Complete Quantum Coherent Control of Ultracold Molecular Collisions”, *Phys. Rev. Lett.* **126**, 153403 (2021).
- [11] S. Ospelkaus, K.-K. Ni, D. Wang, M. H. G. de Miranda, B. Neyenhuis, G. Quémener, P. S. Julienne, J. L. Bohn, D. S. Jin, J. Ye, „Quantum-State Controlled Chemical Reactions of Ultracold Potassium-Rubidium Molecules”, *Science* **327**, 853–857 (2010).
- [12] F. H. Hall, P. Eberle, G. Hegi, M. Raoult, M. Aymar, O. Dulieu, S. Willitsch, „Ion-Neutral Chemistry at Ultralow Energies: Dynamics of Reactive Collisions between Laser-Cooled Ca^+ Ions and Rb Atoms in an Ion-Atom Hybrid Trap”, *Mol. Phys.* **111**, 2020–2032 (2013).
- [13] C. A. Regal, M. Greiner, D. S. Jin, „Lifetime of Molecule-Atom Mixtures near a Feshbach Resonance in ^{40}K ”, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 083201 (2004).
- [14] C. H. Schunck, M. W. Zwierlein, C. A. Stan, S. M. F. Raupach, W. Ketterle, A. Simoni, E. Tiesinga, C. J. Williams, P. S. Julienne, „Feshbach Resonances in Fermionic ^6Li ”, *Phys. Rev. A* **71**, 045601 (2005).
- [15] Z. Li, S. Singh, T. V. Tscherbul, K. W. Madison, „Feshbach Resonances in Ultracold ^{85}Rb - ^{87}Rb and ^6Li - ^{87}Rb Mixtures”, *Phys. Rev. A* **78**, 022710 (2008).

- [16] J. Deiglmayr, P. Pellegrini, A. Grochola, M. Repp, R. Côté, O. Dulieu, R. Wester, M. Weidemüller, „Influence of a Feshbach resonance on the photoassociation of LiCs”, *New J. Phys.* **11**, 055034 (2009).
- [17] Y. Hai, L.-H. Li, J.-L. Li, G.-R. Wang, S.-L. Cong, „Formation of Ultracold $^{39}\text{K}^{133}\text{Cs}$ Molecules via Feshbach Optimized Photoassociation”, *J. Chem. Phys.* **152**, 174307 (2020).
- [18] F. Herrera, M. Litinskaya, R. V. Krems, „Tunable Disorder in a Crystal of Cold Polar Molecules”, *Phys. Rev. A* **82**, 033428 (2010).
- [19] E. Kuznetsova, S. F. Yelin, R. Côté, „An atom–molecule platform for quantum computing”, *Quantum. Inf. Process.* **10**, 821 (2011).
- [20] W. W. Smith, D. S. Goodman, I. Sivarajah, J. E. Wells, S. Banerjee, R. Côté, H. H. Michels, J. A. Mongtomery, F. A. Narducci, „Experiments with an ion-neutral hybrid trap: cold charge-exchange collisions”, *Appl. Phys. B* **114**, 75–80 (2014).
- [21] S. Haze, R. Saito, M. Fujinaga, T. Mukaiyama, „Charge-Exchange Collisions between Ultracold Fermionic Lithium Atoms and Calcium Ions”, *Phys. Rev. A* **91**, 032709 (2015).
- [22] T. Sikorsky, Z. Meir, R. Ben-shlomi, N. Akerman, R. Ozeri, „Spin-controlled atom–ion chemistry”, *Nat. Commun.* **9**, 920 (2018).
- [23] L. D. Carr, D. DeMille, R. V. Krems, J. Ye, „Cold and ultracold molecules: science, technology and applications”, *New J. Phys.* **11**, 055049 (2009).
- [24] T. Langen, G. Valtolina, D. Wang, J. Ye, „Quantum state manipulation and cooling of ultracold molecules”, *Nat. Phys.* **20**, 702–712 (2024).
- [25] M. Deiß, S. Willitsch, J. Hecker Denschlag, „Cold trapped molecular ions and hybrid platforms for ions and neutral particles”, *Nat. Phys.* **20**, 713–721 (2024).
- [26] T. Karman, M. Tomza, J. Pérez-Ríos, „Ultracold chemistry as a testbed for few-body physics”, *Nat. Phys.* **20**, 722–729 (2024).
- [27] S. L. Cornish, M. R. Tarbutt, K. R. A. Hazzard, „Quantum computation and quantum simulation with ultracold molecules”, *Nat. Phys.* **20**, 730–740 (2024).
- [28] D. DeMille, N. R. Hutzler, A. M. Rey, T. Zelevinsky, „Quantum sensing and metrology for fundamental physics with molecules”, *Nat. Phys.* **20**, 741–749 (2024).
- [29] M. Tomza, M. H. Goerz, M. Musiał, R. Moszynski, C. P. Koch, „Optimized production of ultracold ground-state molecules: Stabilization employing potentials with ion-pair character and strong spin-orbit coupling”, *Phys. Rev. A* **86**, 043424 (2012).
- [30] M. Musiał, „Equation-of-Motion Coupled-Cluster Models”, w *Quantum Chemistry and Dynamics of Excited States* (John Wiley & Sons, Ltd, 2020), s. 77–108.
- [31] M. Musiał, S. A. Kucharski, „Advanced Models of Coupled-Cluster Theory for the Ground, Excited, and Ionized States”, w *Advances in Quantum Chemistry*, t. 87, red. M. Musiał, I. Grabowski, Polish Quantum Chemistry from Kołos to Now (Academic Press, 2023), s. 73–113.
- [32] M. Musiał, „Multireference Fock Space Coupled Cluster Method in the Effective and Intermediate Hamiltonian Formulation for the (2,0) Sector”, *J. Chem. Phys.* **136**, 134111 (2012).

- [33] M. Musiał, S. A. Kucharski, „Multireference Fock Space Coupled-Cluster Method for the (3,0) Sector”, *J. Phys. Chem. A* **128**, 9670–9681 (2024).
- [34] P. Durand, J.-C. Barthelat, „A theoretical method to determine atomic pseudopotentials for electronic structure calculations of molecules and solids”, *Theoret. Chim. Acta* **38**, 283–302 (1975).
- [35] J. Barthelat, Ph. Durand, A. Serafini, „Non-Empirical Pseudopotentials for Molecular Calculations: I. The PSIBMOL Algorithm and Test Calculations”, *Mol. Phys.* **33**, 159–180 (1977).
- [36] Y. Bouteiller, C. Mijoule, M. Nizam, J. Barthelat, J. Daudey, M. Pelissier, B. Silvi, „Extended Gaussian-Type Valence Basis Sets for Calculations Involving Non-Empirical Core Pseudopotentials: I. PS-31 G Basis for Li to Ca and Ga to Kr Atoms”, *Mol. Phys.* **65**, 295–312 (1988).
- [37] P. Schwerdtfeger, „The Pseudopotential Approximation in Electronic Structure Theory”, *ChemPhysChem* **12**, 3143–3155 (2011).
- [38] 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).
- [39] S. A. Kucharski, M. Włoch, 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).
- [40] K. Kowalski, P. Piecuch, „The Active-Space Equation-of-Motion Coupled-Cluster Methods for Excited Electronic States: Full EOMCCSDt”, *J. Chem. Phys.* **115**, 643–651 (2001).
- [41] S. Hirata, „Higher-Order Equation-of-Motion Coupled-Cluster Methods”, *J. Chem. Phys.* **121**, 51–59 (2004).
- [42] A. Sierraalta, A. Herize, „Ab Initio Electronic Density-Adjusted Pseudopotentials”, *J. Mol. Struct. - THEOCHEM* **529**, 173–182 (2000).
- [43] 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 (2021).
- [44] E. Schrödinger, „An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules”, *Phys. Rev.* **28**, 1049–1070 (1926).
- [45] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Seventh edition (Pearson, Boston, 2014), 700 s.
- [46] F. Jensen, „An Introduction to the State of the Art in Quantum Chemistry”, w *Annual Reports in Computational Chemistry*, t. 1 (Elsevier, 2005), s. 3–17.
- [47] M. Born, R. Oppenheimer, „Zur Quantentheorie der Molekeln”, *Ann. Phys.* **389**, 457–484 (1927).
- [48] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory* (Dover Publications, Inc, Mineola, New York, 2012).
- [49] T. Tsuneda, *Density Functional Theory in Quantum Chemistry* (Springer, Tokyo; New York, 2014).
- [50] P. Hohenberg, W. Kohn, „Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
- [51] W. Kohn, L. J. Sham, „Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138 (1965).

- [52] D. R. Hartree, „The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods”, *Math. Proc. Cambridge* **24**, 89–110 (1928).
- [53] J. C. Slater, „Note on Hartree’s Method”, *Phys. Rev.* **35**, 210–211 (1930).
- [54] V. Fock, „Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems”, *Z. Physik* **61**, 126–148 (1930).
- [55] J. C. Slater, „The Theory of Complex Spectra”, *Phys. Rev.* **34**, 1293–1322 (1929).
- [56] D. R. Hartree, W. Hartree, „Self-Consistent Field, with Exchange, for Beryllium”, *P. Roy. Soc. A* **150**, 9–33 (1935).
- [57] L. Piela, *Idee Chemii Kwantowej*, Wyd. 2. zm (Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2011).
- [58] P. a. M. Dirac, „A new notation for quantum mechanics”, *Math. Proc. Cambridge* **35**, 416–418 (1939).
- [59] K. I. Ramachandran, D. Gopakumar, K. Namboori, „Hartree-Fock Theory”, w *Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2008), s. 93–113.
- [60] C. C. J. Roothaan, „Self-Consistent Field Theory for Open Shells of Electronic Systems”, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 179–185 (1960).
- [61] B. N. Plakhutin, E. V. Gorelik, N. N. Breslavskaya, „Koopmans’ Theorem in the ROHF Method: Canonical Form for the Hartree-Fock Hamiltonian”, *J. Chem. Phys.* **125**, 204110 (2006).
- [62] K. R. Glaesemann, M. W. Schmidt, „On the Ordering of Orbital Energies in High-Spin ROHF”, *J. Phys. Chem. A* **114**, 8772–8777 (2010).
- [63] C. C. J. Roothaan, „New Developments in Molecular Orbital Theory”, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69–89 (1951).
- [64] G. G. Hall, J. E. Lennard-Jones, „The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency VIII. A Method of Calculating Ionization Potentials”, *P. Roy. Soc. A* **205**, 541–552 (1951).
- [65] G. Skrzypiński, AbInitioPython (<https://github.com/Zonkil9/AbInitioPython>) (2025).
- [66] S. Høst, J. Olsen, B. Jansík, L. Thøgersen, P. Jørgensen, T. Helgaker, „The Augmented Roothaan–Hall Method for Optimizing Hartree–Fock and Kohn–Sham Density Matrices”, *J. Chem. Phys.* **129**, 124106 (2008).
- [67] B. Nagy, F. Jensen, „Basis Sets in Quantum Chemistry”, w *Reviews in Computational Chemistry* (John Wiley & Sons, Ltd, 2017), s. 93–149.
- [68] J. C. Slater, „Atomic Shielding Constants”, *Phys. Rev.* **36**, 57–64 (1930).
- [69] S. F. Boys, A. C. Egerton, „Electronic Wave Functions - I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System”, *P. Roy. Soc. A* **200**, 542–554 (1997).
- [70] T. H. Dunning, P. J. Hay, „Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations”, w *Methods of Electronic Structure Theory*, red. H. F. Schaefer (Springer US, Boston, MA, 1977), s. 1–27.
- [71] R. C. Raffinetti, „Even-tempered Atomic Orbitals. II. Atomic SCF Wavefunctions in Terms of Even-tempered Exponential Bases”, *J. Chem. Phys.* **59**, 5936–5949 (1973).

- [72] D. E. Woon, T. H. Dunning, „Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. IV. Calculation of Static Electrical Response Properties”, J. Chem. Phys. **100**, 2975–2988 (1994).
- [73] 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 (2012).
- [74] B. 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 (2004).
- [75] 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. Struct. - THEOCHEM **234**, 147–171 (1991).
- [76] P.-O. Löwdin, „Quantum Theory of Many-Particle Systems. III. Extension of the Hartree-Fock Scheme to Include Degenerate Systems and Correlation Effects”, Phys. Rev. **97**, 1509–1520 (1955).
- [77] F. Coester, „Bound States of a Many-Particle System”, Nucl. Phys. **7**, 421–424 (1958).
- [78] F. Coester, H. Kümmel, „Short-Range Correlations in Nuclear Wave Functions”, Nucl. Phys. **17**, 477–485 (1960).
- [79] J. Čížek, „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).
- [80] J. Čížek, J. Paldus, „Correlation problems in atomic and molecular systems III. Rederivation of the coupled-pair many-electron theory using the traditional quantum chemical method”, Int. J. Quantum Chem. **5**, 359–379 (1971).
- [81] R. J. Bartlett, M. Musiał, „Coupled-Cluster Theory in Quantum Chemistry”, Rev. Mod. Phys. **79**, 291–352 (2007).
- [82] R. J. Bartlett, „Perspective on Coupled-cluster Theory. The evolution toward simplicity in quantum chemistry”, Phys. Chem. Chem. Phys. **26**, 8013–8037 (2024).
- [83] P. Čársky, J. Paldus, J. Pittner, red., *Recent progress in coupled cluster methods: theory and applications*, Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics 11 (Springer, Dordrecht Heidelberg, 2010).
- [84] P. A. M. Dirac, „The Quantum Theory of the Emission and Absorption of Radiation”, P. Roy. Soc. A **114**, 243–265 (1927).
- [85] V. Fock, „Konfigurationsraum und zweite Quantelung”, Z. Physik **75**, 622–647 (1932).
- [86] R. Achilles, A. Bonfiglioli, „The early proofs of the theorem of Campbell, Baker, Hausdorff, and Dynkin”, Arch. Hist. Exact Sci. **66**, 295–358 (2012).
- [87] S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, „Fifth-Order Many-Body Perturbation Theory and Its Relationship to Various Coupled-Cluster Approaches”, w *Advances in Quantum Chemistry*, t. 18, red. P.-O. Löwdin (Academic Press, 1986), s. 281–344.
- [88] D. E. Knuth, „Big Omicron and Big Omega and Big Theta”, SIGACT News **8**, 18–24 (1976).
- [89] 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).

- [90] J. Noga, R. J. Bartlett, „The Full CCSDT Model for Molecular Electronic Structure”, *J. Chem. Phys.* **86**, 7041–7050 (1987).
- [91] J. Noga, R. J. Bartlett, „Erratum: The Full CCSDT Model for Molecular Electronic Structure [J. Chem. Phys. 86, 7041 (1987)]”, *J. Chem. Phys.* **89**, 3401 (1988).
- [92] Y. S. Lee, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, „A Coupled Cluster Approach with Triple Excitations”, *J. Chem. Phys.* **81**, 5906–5912 (1984).
- [93] Y. S. Lee, S. A. Kucharski, R. J. Bartlett, „Erratum: A Coupled Cluster Approach with Triple Excitations [J. Chem. Phys. 81, 5906 (1984)]”, *J. Chem. Phys.* **82**, 5761 (1985).
- [94] 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).
- [95] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, „A Fifth-Order Perturbation Comparison of Electron Correlation Theories”, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479–483 (1989).
- [96] I. Shavitt, R. J. Bartlett, „Multireference Coupled-Cluster Methods”, w *Many-Body Methods in Chemistry and Physics: MBPT and Coupled-Cluster Theory*, Cambridge Molecular Science (Cambridge University Press, Cambridge, 2009), s. 462–495.
- [97] D. I. Lyakh, M. Musiał, V. F. Lotrich, R. J. Bartlett, „Multireference Nature of Chemistry: The Coupled-Cluster View”, *Chem. Rev.* **112**, 182–243 (2012).
- [98] P. Piecuch, K. Kowalski, „The State-Universal Multi-Reference Coupled-Cluster Theory: An Overview of Some Recent Advances”, *Int. J. Mol. Sci.* **3**, 676–709 (2002).
- [99] F. A. Evangelista, „Perspective: Multireference Coupled Cluster Theories of Dynamical Electron Correlation”, *J. Chem. Phys.* **149**, 030901 (2018).
- [100] C. Bloch, „Sur La Théorie Des Perturbations Des États Liés”, *Nucl. Phys.* **6**, 329–347 (1958).
- [101] C. Bloch, „Sur La Détermination de l’état Fondamental d’un Système de Particules”, *Nucl. Phys.* **7**, 451–458 (1958).
- [102] C. Bloch, J. Horowitz, „Sur La Détermination Des Premiers États d’un Système de Fermions Dans Le Cas Dégénéré”, *Nucl. Phys.* **8**, 91–105 (1958).
- [103] I. Lindgren, J. Morrison, *Atomic Many-Body Theory* (Springer, Berlin, Heidelberg, 1986).
- [104] D. Mukherjee, R. K. Moitra, A. Mukhopadhyay, „Correlation Problem in Open-Shell Atoms and Molecules: A Non-Perturbative Linked Cluster Formulation”, *Mol. Phys.* **30**, 1861–1888 (1975).
- [105] 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**, 212–218 (1989).
- [106] R. Chaudhuri, D. Mukhopadhyay, D. Mukherjee, „Applications 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).
- [107] 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).

- [108] D. Mukherjee, S. Pal, „Use of Cluster Expansion Methods in the Open-Shell Correlation Problem”, w *Advances in Quantum Chemistry*, t. 20, red. P.-O. Löwdin (Academic Press, 1989), s. 291–373.
- [109] D. Mukherjee, R. K. Moitra, A. Mukhopadhyay, „Applications of a Non-Perturbative Many-Body Formalism to General Open-Shell Atomic and Molecular Problems: Calculation of the Ground and the Lowest π - π^* Singlet and Triplet Energies and the First Ionization Potential of Trans-Butadiene”, *Mol. Phys.* **33**, 955–969 (1977).
- [110] I. Lindgren, „A coupled-cluster approach to the many-body perturbation theory for open-shell systems”, *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 33–58 (1978).
- [111] 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: Atom. Mol. Phys.* **12**, 1 (1979).
- [112] M. A. Haque, D. Mukherjee, „Application of Cluster Expansion Techniques to Open Shells: Calculation of Difference Energies”, *J. Chem. Phys.* **80**, 5058–5069 (1984).
- [113] A. Haque, U. Kaldor, „Open-Shell Coupled-Cluster Theory Applied to Atomic and Molecular Systems”, *Chem. Phys. Lett.* **117**, 347–351 (1985).
- [114] I. Lindgren, „Linked-Diagram and Coupled-Cluster Expansions for Multi-Configurational, Complete and Incomplete Model Spaces”, *Phys. Scr.* **32**, 291 (1985).
- [115] 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).
- [116] S. Pal, M. Rittby, R. J. Bartlett, D. Sinha, D. Mukherjee, „Molecular Applications of Multireference Coupled-cluster Methods Using an Incomplete Model Space: Direct Calculation of Excitation Energies”, *J. Chem. Phys.* **88**, 4357–4366 (1988).
- [117] L. Z. Stolarczyk, H. J. Monkhorst, „Coupled-cluster method with optimized reference state”, *Int. J. Quantum Chem.* **26**, 267–291 (1984).
- [118] L. Z. Stolarczyk, H. J. Monkhorst, „Coupled-Cluster Method in Fock Space. I. General Formalism”, *Phys. Rev. A* **32**, 725–742 (1985).
- [119] L. Z. Stolarczyk, H. J. Monkhorst, „Coupled-Cluster Method in Fock Space. II. Brueckner-Hartree-Fock Method”, *Phys. Rev. A* **32**, 743–747 (1985).
- [120] L. Z. Stolarczyk, H. J. Monkhorst, „Coupled-Cluster Method in Fock Space. III. On Similarity Transformation of Operators in Fock Space”, *Phys. Rev. A* **37**, 1908–1925 (1988).
- [121] L. Z. Stolarczyk, H. J. Monkhorst, „Coupled-Cluster Method in Fock Space. IV. Calculation of Expectation Values and Transition Moments”, *Phys. Rev. A* **37**, 1926–1933 (1988).
- [122] L. Z. Stolarczyk, H. J. Monkhorst, „Quasiparticle Fock-space Coupled-Cluster Theory”, *Mol. Phys.* **108**, 3067–3089 (2010).
- [123] D. Bhattacharya, N. Vaval, S. Pal, „Electronic Transition Dipole Moments and Dipole Oscillator Strengths within Fock-space Multi-Reference Coupled Cluster Framework: An Efficient and Novel Approach”, *J. Chem. Phys.* **138**, 094108 (2013).

- [124] A. K. Dutta, J. Gupta, N. Vaval, S. Pal, „Intermediate Hamiltonian Fock Space Multireference Coupled Cluster Approach to Core Excitation Spectra”, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 3656–3668 (2014).
- [125] A. K. Dutta, N. Vaval, S. Pal, „A New Scheme for Perturbative Triples Correction to (0,1) Sector of Fock Space Multi-Reference Coupled Cluster Method: Theory, Implementation, and Examples”, *J. Chem. Phys.* **142**, 044113 (2015).
- [126] S. Basumallick, S. Pal, M. V. Putz, „Fock-Space Coupled Cluster Theory: Systematic Study of Partial Fourth Order Triples Schemes for Ionization Potential and Comparison with Bondonic Formalism”, *Int. J. Mol. Sci.* **21**, 6199 (2020).
- [127] S. Basumallick, Y. Sajeev, S. Pal, N. Vaval, „Negative Ion Resonance States: The Fock-Space Coupled-Cluster Way”, *J. Phys. Chem. A* **124**, 10407–10421 (2020).
- [128] S. Basumallick, M. V. Putz, S. Pal, „Three-Body Excitations in Fock-Space Coupled-Cluster: Fourth Order Perturbation Correction to Electron Affinity and Its Relation to Bondonic Formalism”, *Int. J. Mol. Sci.* **22**, 8953 (2021).
- [129] S. Haldar, A. K. Dutta, „An Efficient Fock Space Multi-Reference Coupled Cluster Method Based on Natural Orbitals: Theory, Implementation, and Benchmark”, *J. Chem. Phys.* **155**, 014105 (2021).
- [130] D. Sinha, S. K. Mukhopadhyay, R. Chaudhuri, D. Mukherjee, „The Eigenvalue-Independent Partitioning Technique in Fock Space: An Alternative Route to Open-Shell Coupled-Cluster Theory for Incomplete Model Spaces”, *Chem. Phys. Lett.* **154**, 544–549 (1989).
- [131] N. Vaval, S. Pal, D. Mukherjee, „Fock space multireference coupled cluster theory: noniterative inclusion of triples for excitation energies”, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 100–105 (1998).
- [132] N. Vaval, K. B. Ghose, S. Pal, D. Mukherjee, „Fock-Space Multireference Coupled-Cluster Theory. Fourth-Order Corrections to the Ionization Potential”, *Chem. Phys. Lett.* **209**, 292–298 (1993).
- [133] K. R. Shamasundar, S. Asokan, S. Pal, „A Constrained Variational Approach for Energy Derivatives in Fock-space Multireference Coupled-Cluster Theory”, *J. Chem. Phys.* **120**, 6381–6398 (2004).
- [134] Y. Sajeev, S. Pal, „A General Formalism of the Fock Space Multireference Coupled Cluster Method for Investigating Molecular Electronic Resonances”, *Mol. Phys.* **103**, 2267–2275 (2005).
- [135] P. U. Manohar, S. Pal, „Dipole Moments and Polarizabilities of Some Small Radicals Using Constrained Variational Response to Fock-space Multi-Reference Coupled-Cluster Theory”, *Chem. Phys. Lett.* **438**, 321–325 (2007).
- [136] S. Pal, „Fock Space Multi-Reference Coupled-Cluster Method for Energies and Energy Derivatives”, *Mol. Phys.* **108**, 3033–3042 (2010).
- [137] 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 (2013).
- [138] D. Mukherjee, W. Kutzelnigg, „An Effective Liouvillean Formalism for Propagators in Fock Space: Connection with Effective Hamiltonian Approach for Energy Differences”, w *Many-Body Methods in Quantum Chemistry*, red. U. Kaldor (1989), s. 257–274.

- [139] L. Visscher, T. J. Lee, K. G. Dyall, „Formulation and Implementation of a Relativistic Unrestricted Coupled-cluster Method Including Noniterative Connected Triples”, *J. Chem. Phys.* **105**, 8769–8776 (1996).
- [140] 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).
- [141] E. Eliav, U. Kaldor, „Four-Component Electronic Structure Methods”, w *Relativistic Methods for Chemists*, red. M. Barysz, Y. Ishikawa (Springer Netherlands, Dordrecht, 2010), s. 279–349.
- [142] E. Eliav, U. Kaldor, „Relativistic Four-Component Multireference Coupled Cluster Methods: Towards A Covariant Approach”, w *Recent Progress in Coupled Cluster Methods: Theory and Applications*, red. P. Čársky, J. Paldus, J. Pittner (Springer Netherlands, Dordrecht, 2010), s. 113–144.
- [143] A. Zaitsevskii, E. Eliav, „Padé extrapolated effective Hamiltonians in the Fock space relativistic coupled cluster method”, *Int. J. Quantum Chem.* **118**, e25772 (2018).
- [144] A. Zaitsevskii, A. V. Oleynichenko, E. Eliav, „Finite-Field Calculations of Transition Properties by the Fock Space Relativistic Coupled Cluster Method: Transitions between Different Fock Space Sectors”, *Symmetry* **12**, 1845 (2020).
- [145] A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, L. V. Skripnikov, E. Eliav, „Relativistic Fock Space Coupled Cluster Method for Many-Electron Systems: Non-Perturbative Account for Connected Triple Excitations”, *Symmetry* **12**, 1101 (2020).
- [146] 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”, *J. Chem. Phys.* **102**, 7490–7498 (1995).
- [147] L. Meissner, „Fock-Space Coupled-Cluster Method in the Intermediate Hamiltonian Formulation: Model with Singles and Doubles”, *J. Chem. Phys.* **108**, 9227–9235 (1998).
- [148] P. Malinowski, L. Meissner, A. Nowaczyk, „Application of the Intermediate Hamiltonian Valence-Universal Coupled-Cluster Method to the Magnesium Atom”, *J. Chem. Phys.* **116**, 7362–7371 (2002).
- [149] L. Meissner, P. Malinowski, A. Nowaczyk, „Application of the Intermediate Hamiltonian Valence-Universal Coupled-Cluster Method to Atomic Systems with One Valence Electron”, *Chem. Phys. Lett.* **381**, 441–450 (2003).
- [150] L. Meissner, „A New Intermediate Hamiltonian Fock-space Coupled-Cluster Formalism for the Three-Valence Sector”, *Mol. Phys.* **120**, e2064355 (2022).
- [151] Y. Hu, Z. Wang, F. Wang, L. Meissner, „Triple Electron Attachments with a New Intermediate-Hamiltonian Fock-Space Coupled-Cluster Method”, *J. Phys. Chem. A* **128**, 8279–8291 (2024).
- [152] 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 (2005).
- [153] M. Musiał, R. J. Bartlett, „Benchmark Calculations of the Fock-space Coupled Cluster Single, Double, Triple Excitation Method in the Intermediate Hamiltonian Formulation for Electronic Excitation Energies”, *Chem. Phys. Lett.* **457**, 267–270 (2008).

- [154] 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 (2008).
- [155] M. Musiał, R. J. Bartlett, „Multireference Fock-space coupled-cluster and equation-of-motion coupled-cluster theories: The detailed interconnections”, *J. Chem. Phys.* **129**, 134105 (2008).
- [156] M. Musiał, R. J. Bartlett, „Spin-Free Intermediate Hamiltonian Fock Space Coupled-Cluster Theory with Full Inclusion of Triple Excitations for Restricted Hartree Fock Based Triplet States”, *J. Chem. Phys.* **129**, 244111 (2008).
- [157] M. Musiał, „Efficient Realization of the Fock-space Coupled-Cluster Method with Connected Triple Excitations”, *Chem. Phys. Lett.* **470**, 358–362 (2009).
- [158] 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 (2011).
- [159] M. Denis, P. A. B. Haase, M. C. Mooij, Y. Chamorro, P. Aggarwal, H. L. Bethlem, A. Boeschoten, A. Borschevsky, K. Esajas, Y. Hao, S. Hoekstra, J. W. F. van Hofslot, V. R. Marshall, T. B. Meijknecht, R. G. E. Timmermans, A. Touwen, W. Ubachs, L. Willmann, Y. Yin, „Benchmarking of the Fock-space Coupled-Cluster Method and Uncertainty Estimation: Magnetic Hyperfine Interaction in the Excited State of BaF”, *Phys. Rev. A* **105**, 052811 (2022).
- [160] L. V. Skripnikov, A. V. Oleynichenko, A. V. Zaitsevskii, D. E. Maison, A. E. Barzakh, „Relativistic Fock Space Coupled-Cluster Study of Bismuth Electronic Structure to Extract the Bi Nuclear Quadrupole Moment”, *Phys. Rev. C* **104**, 034316 (2021).
- [161] S. Basumallick, S. Pal, „Partial Fourth Order Schemes of Triples in Fock-space Coupled-Cluster Theory: Ionization Potentials of Ozone”, *J. Ind. Chem. Soc.* **98**, 100166 (2021).
- [162] E. B. Norrgard, Y. Chamorro, C. C. Cooksey, S. P. Eckel, N. H. Pilgram, K. J. Rodriguez, H. W. Yoon, L. F. Pašteka, A. Borschevsky, „Radiative Decay Rate and Branching Fractions of MgF”, *Phys. Rev. A* **108**, 032809 (2023).
- [163] A. A. Kyuberis, L. F. Pašteka, E. Eliav, H. A. Perrett, A. Sunaga, S. M. Udrescu, S. G. Wilkins, R. F. Garcia Ruiz, A. Borschevsky, „Theoretical Determination of the Ionization Potentials of CaF, SrF, and BaF”, *Phys. Rev. A* **109**, 022813 (2024).
- [164] A. Zaitsevskii, N. S. Mosyagin, A. V. Stolyarov, E. Eliav, „Approximate Relativistic Coupled-Cluster Calculations on Heavy Alkali-Metal Diatomics: Application to the Spin-Orbit-Coupled $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi$ States of RbCs and Cs₂”, *Phys. Rev. A* **96**, 022516 (2017).
- [165] X. Yuan, Y. Liu, „Forming Ultracold YbAg Molecules via Photoassociation Predicted from Ab Initio Calculations”, *Phys. Rev. A* **110**, 062813 (2024).
- [166] P. Gakkhar, R. Kumar, D. Angom, B. K. Mani, „Fock-Space Relativistic Coupled-Cluster Calculations of Clock-Transition Properties in Pb²⁺”, *Phys. Rev. A* **110**, 013119 (2024).
- [167] Y. Osika, D. Meniailava, M. Shundalau, „Relativistic Coupled Cluster Study on the Spectroscopic and Radiative Properties of the KFr Molecule and Modeling of the Transport Properties of Potassium–Francium Dilute Gas Medium”, *J. Quant. Spectrosc. Ra. Trans.* **321**, 108996 (2024).

- [168] K. Patel, P. Gakkhar, K. Biswas, S. Sagar Maurya, P. Dutta, V. Lal, B. K. Mani, U. D. Rapol, „Spectroscopy of the $5s5p^3P_0 \rightarrow 5s5d^3D_1$ transition of strontium using laser cooled atoms”, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **57**, 105501 (2024).
- [169] M. Athanasakis-Kaklamanakis, S. G. Wilkins, L. V. Skripnikov, Á. Koszorús, A. A. Breier, O. Ahmad, M. Au, S. W. Bai, I. Belošević, J. Berbalk, R. Berger, C. Bernerd, M. L. Bissell, A. Borschevsky, A. Brinson, K. Chrysalidis, T. E. Cocolios, R. P. de Groote, A. Dorne, C. M. Fajardo-Zambrano, R. W. Field, K. T. Flanagan, S. Franchoo, R. F. Garcia Ruiz, K. Gaul, S. Geldhof, T. F. Giesen, D. Hanstorp, R. Heinke, P. Imgram, T. A. Isaev, A. A. Kyuberis, S. Kujanpää, L. Lalanne, P. Lassègues, J. Lim, Y. C. Liu, K. M. Lynch, A. McGlone, W. C. Mei, G. Neyens, M. Nichols, L. Nies, L. F. Pašteka, H. A. Perrett, A. Raggio, J. R. Reilly, S. Rothe, E. Smets, S.-M. Udrescu, B. van den Borne, Q. Wang, J. Warbinek, J. Wessolek, X. F. Yang, C. Zülch, „Electron correlation and relativistic effects in the excited states of radium monofluoride”, Nat. Commun. **16**, 2139 (2025).
- [170] L. F. Pašteka, E. Eliav, A. Borschevsky, U. Kaldor, P. Schwerdtfeger, „Relativistic Coupled Cluster Calculations with Variational Quantum Electrodynamics Resolve the Discrepancy between Experiment and Theory Concerning the Electron Affinity and Ionization Potential of Gold”, Phys. Rev. Lett. **118**, 023002 (2017).
- [171] T. A. Isaev, A. V. Zaitsevskii, A. Oleynichenko, E. Eliav, A. A. Breier, T. F. Giesen, R. F. Garcia Ruiz, R. Berger, „Ab Initio Study and Assignment of Electronic States in Molecular RaCl”, J. Quant. Spectrosc. Ra. Trans. **269**, 107649 (2021).
- [172] R. K. Chaudhuri, S. Chattopadhyay, „Theoretical Investigations of Electronic Spectra of Silver Atom Using All-Electron Scalar Relativistic Basis”, AIP Adv. **12**, 125019 (2022).
- [173] M. Shundalau, P. Lamberti, „Relativistic *Ab Initio* Study on the Spectroscopic and Radiative Properties of the Lowest States and Modeling of the Optical Cycles for the LiFr Molecule”, J. Quant. Spectrosc. Ra. Trans. **296**, 108467 (2023).
- [174] V. T. Casetti, J. MacLean, A. D. Ayoub, R. J. Fredericks, J. A. Adamski, A. A. Rusakov, „Investigating the Heaviest Halogen: Lessons Learned from Modeling the Electronic Structure of Astatine’s Small Molecules”, J. Phys. Chem. A **127**, 46–56 (2023).
- [175] L. V. Skripnikov, A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, N. S. Mosyagin, M. Athanasakis-Kaklamanakis, M. Au, G. Neyens, „Ab Initio Study of Electronic States and Radiative Properties of the AcF Molecule”, J. Chem. Phys. **159**, 124301 (2023).
- [176] Y. Osika, S. Sharashkin, G. Pitsevich, M. Shundalau, „Ab Initio Potential Energy Surfaces and Spectroscopic and Radiative Properties of the Low-Lying States of the Radium Monohydroxide RaOH Radical”, J. Quant. Spectrosc. Ra. Trans. **314**, 108852 (2024).
- [177] G. Visentin, A. Borschevsky, L. A. Viehland, S. Fritzsche, M. Laatiaoui, „Laser Resonance Chromatography of $^{229}\text{Th}^{3+}$ in He: An Ab Initio Investigation”, Phys. Rev. A **110**, 023105 (2024).
- [178] R. Feng, I. Y. Zhang, X. Xu, „A cross-entropy corrected hybrid multiconfiguration pair-density functional theory for complex molecular systems”, Nat Commun **16**, 235 (2025).
- [179] M. Y. Kaygorodov, L. V. Skripnikov, I. I. Tupitsyn, E. Eliav, Y. S. Kozhedub, A. V. Malyshev, A. V. Oleynichenko, V. M. Shabaev, A. V. Titov, A. V. Zaitsevskii, „Electron Affinity of Oganesson”, Phys. Rev. A **104**, 012819 (2021).

- [180] A. A. Kotov, Y. S. Kozhedub, D. A. Glazov, M. Iliaš, V. Pershina, V. M. Shabaev, „Relativistic Coupled-Cluster Calculations of Spectroscopic Properties of Copernicium and Flerovium Monoxides”, *ChemPhysChem* **24**, e202200680 (2023).
- [181] Y. Guo, L. F. Pašteka, Y. Nagame, T. K. Sato, E. Eliav, M. L. Reitsma, A. Borschevsky, „Relativistic Coupled-Cluster Calculations of the Electron Affinity and Ionization Potentials of Lawrencium”, *Phys. Rev. A* **110**, 022817 (2024).
- [182] G. Visentin, H. Ramanantoanina, A. Borschevsky, L. Viehland, B. Jana, A. Arya, S. Fritzsche, M. Laatiaoui, „Transport-Property Predictions for Laser Resonance Chromatography on Rf^+ ($Z=104$)”, *Phys. Rev. A* **110**, 012805 (2024).
- [183] Y. Chamorro, A. Borschevsky, E. Eliav, N. R. Hutzler, S. Hoekstra, L. F. Pašteka, „Molecular Enhancement Factors for the P,T-violating Electric Dipole Moment of the Electron in BaCH_3 and YbCH_3 Symmetric Top Molecules”, *Phys. Rev. A* **106**, 052811 (2022).
- [184] J. D. Polet, Y. Chamorro, L. F. Pašteka, S. Hoekstra, M. Tomza, A. Borschevsky, I. A. Aucar, „P,T-odd Effects in YbCu , YbAg , and YbAu ”, *J. Chem. Phys.* **161**, 234302 (2024).
- [185] M. Musiał, P. Skupin, A. Motyl, „Potential Energy Curves of NaK Molecule from All-Electron Multireference-Coupled Cluster Calculations”, w *Advances in Quantum Chemistry*, t. 73, red. P. E. Hoggan, T. Ozdogan, Electron Correlation in Molecules – Ab Initio Beyond Gaussian Quantum Chemistry (Academic Press, 2016), s. 249–262.
- [186] 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”, w *Advances in Quantum Chemistry*, t. 72, red. J. R. Sabin, R. Cabrera-Trujillo, Concepts of Mathematical Physics in Chemistry: A Tribute to Frank E. Harris - Part B (Academic Press, 2016), s. 201–216.
- [187] M. Tomanek, M. Musiał, S. A. Kucharski, „Fock space coupled-cluster method for potential energy curves of KH and its cation”, w *Advances in Quantum Chemistry*, t. 83, red. M. Musiał, P. E. Hoggan, New Electron Correlation Methods and Their Applications, and Use of Atomic Orbitals with Exponential Asymptotes (Academic Press, 2021), s. 125–138.
- [188] 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**, e2106320 (2022).
- [189] M. Musiał, I. Grabowski, S. A. Kucharski, „Potential Energy Curves and Molecular Constants for the Beryllium-Alkali Metal Diatomics Based on the Fock Space Multireference Coupled Cluster Method”, w *Advances in Quantum Chemistry* (Academic Press, doi: 10.1016/bs.aiq.2025.03.005, 2025).
- [190] G. Skrzyński, M. Musiał, „Potential Energy Curves of the LiRb^+ Molecular Ion from Ab Initio Calculations with All Electrons Correlated”, w *Advances in Quantum Chemistry*, t. 88, red. P. E. Hoggan (Academic Press, 2023), s. 213–227.
- [191] G. Skrzyński, M. Musiał, „Benchmark Study of the Electronic States of the LiRb Molecule: Ab Initio Calculations with the Fock Space Coupled Cluster Approach”, *Molecules* **28**, 7645 (2023).

- [192] G. Skrzypiński, M. Musiał, „An Intruder-Free Fock Space Coupled-Cluster Study of the Potential Energy Curves of LiMg^+ within the (2,0) Sector”, *Molecules* **29**, 2364 (2024).
- [193] G. Skrzypiński, M. Musiał, „Fock Space Coupled-Cluster Method for the Ground and Excited States of the NaMg^+ Molecular Cation”, *J. Phys. Chem. A* **128**, 6972–6980 (2024).
- [194] W. Kutzelnigg, „Quantum Chemistry in Fock Space. I. The Universal Wave and Energy Operators”, *J. Chem. Phys.* **77**, 3081–3097 (1982).
- [195] W. Kutzelnigg, S. Koch, „Quantum Chemistry in Fock Space. II. Effective Hamiltonians in Fock Space”, *J. Chem. Phys.* **79**, 4315–4335 (1983).
- [196] W. Kutzelnigg, „Quantum Chemistry in Fock Space. III. Particle-hole Formalism”, *J. Chem. Phys.* **80**, 822–830 (1984).
- [197] D. Mukherjee, „On the hierarchy equations of the wave-operator for open-shell systems”, *Pramana* **12**, 203–225 (1979).
- [198] S. Salomonson, I. Lindgren, A.-M. Mårtensson, „Numerical Many-Body Perturbation Calculations on Be-like Systems Using a Multi-Configurational Model Space”, *Phys. Scr.* **21**, 351 (1980).
- [199] 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).
- [200] 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).
- [201] 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).
- [202] J. P. Malrieu, P. Durand, J. P. Daudey, „Intermediate Hamiltonians as a new class of effective Hamiltonians”, *J. Phys. A: Math. Gen.* **18**, 809 (1985).
- [203] D. Mukherjee, „Aspects of linked cluster expansion in general model space many-body perturbation and coupled-cluster theory”, *Int. J. Quantum Chem.* **30**, 409–435 (1986).
- [204] D. Mukhopadhyay, B. Datta (nee Kundu), D. Mukherjee, „The Construction of a Size-Extensive Intermediate Hamiltonian in a Coupled-Cluster Framework”, *Chem. Phys. Lett.* **197**, 236–242 (1992).
- [205] S. Koch, „Derivation and pilot application of a scheme for intermediate Hamiltonians in Fock space”, *Theoret. Chim. Acta* **81**, 169–183 (1991).
- [206] A. Landau, E. Eliav, U. Kaldor, „Intermediate Hamiltonian Fock-space Coupled-Cluster Method”, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 399–403 (1999).
- [207] A. Landau, E. Eliav, Y. Ishikawa, U. Kaldor, „Intermediate Hamiltonian Fock-space Coupled-Cluster Method: Excitation Energies of Barium and Radium”, *J. Chem. Phys.* **113**, 9905–9910 (2000).
- [208] 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).

- [209] K. Hirao, H. Nakatsuji, „A Generalization of the Davidson’s Method to Large Nonsymmetric Eigenvalue Problems”, *J. Comput. Phys.* **45**, 246–254 (1982).
- [210] 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. Theory Comput.* **7**, 3088–3096 (2011).
- [211] R. J. Le Roy, „LEVEL: A computer program for solving the radial Schrödinger equation for bound and quasibound levels”, *J. Quant. Spectrosc. Ra., Satellite Remote Sensing and Spectroscopy: Joint ACE-Odin Meeting, October 2015* **186**, 167–178 (2017).
- [212] L. Bellomonte, P. Cavaliere, G. Ferrante, „Alkali molecular ion energies and expectation values in a model-potential treatment”, *J. Chem. Phys.* **61**, 3225–3229 (1974).
- [213] C. Ghanmi, H. Berriche, „Radiative Lifetimes of LiK^+ , LiRb^+ and LiCs^+ in the $2^2\Sigma^+$ State”, *AIP Conf. Proc.* **1148**, 321–325 (2009).
- [214] C. Ghanmi, M. Farjallah, H. Berriche, „Theoretical study of low-lying electronic states of the LiRb^+ molecular ion: Structure, spectroscopy and transition dipole moments: Theoretical Study of Low-Lying Electronic States of the LiRb^+ Molecular Ion”, *Int. J. Quantum Chem.* **112**, 2403–2410 (2012).
- [215] A. Rakshit, C. Ghanmi, H. Berriche, B. Deb, „Interactions and low-energy collisions between an alkali ion and an alkali atom of a different nucleus”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **49**, 105202 (2016).
- [216] S. H. Patil, K. T. Tang, „Simple model potential and model wave functions for $(\text{H-alkali})^+$ and $(\text{alkali-alkali})^+$ ions”, *J. Chem. Phys.* **113**, 676–682 (2000).
- [217] S. Azizi, M. Aymar, O. Dulieu, M. Telmini, N. T. Mliki, E. Sediki, „Electronic Structure of Alkali Polar Ions”, *AIP Conf. Proc.* **935**, 164–169 (2007).
- [218] M. Śmiałkowski, M. Tomza, „Interactions and Chemical Reactions in Ionic Alkali-Metal and Alkaline-Earth-Metal Diatomic AB^+ and Triatomic A_2B^+ Systems”, *Phys. Rev. A* **101**, 012501 (2020).
- [219] A. Kramida, Y. Ralchenko, *NIST Atomic Spectra Database, NIST Standard Reference Database 78* (National Institute of Standards and Technology, 1999).
- [220] T. Nakajima, K. Hirao, „The Higher-Order Douglas–Kroll Transformation”, *J. Chem. Phys.* **113**, 7786–7789 (2000).
- [221] 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). ACES II Program Is a Product of the Quantum Theory Project; University of Florida: Gainesville, FL, USA, 2005.

- [222] G. M. J. Barca, C. Bertoni, L. Carrington, D. Datta, N. De Silva, J. E. Deustua, D. G. Fedorov, J. R. Gour, A. O. Gunina, E. Guidez, T. Harville, S. Irle, J. Ivanic, K. Kowalski, S. S. Leang, H. Li, W. Li, J. J. Lutz, I. Magoulas, J. Mato, V. Mironov, H. Nakata, B. Q. Pham, P. Piecuch, D. Poole, S. R. Pruitt, A. P. Rendell, L. B. Roskop, K. Ruedenberg, T. Sattasathuchana, M. W. Schmidt, J. Shen, L. Slipchenko, M. Sosonkina, V. Sundriyal, A. Tiwari, J. L. Galvez Vallejo, B. Westheimer, M. Włoch, P. Xu, F. Zahariev, M. S. Gordon, „Recent Developments in the General Atomic and Molecular Electronic Structure System”, *J. Chem. Phys.* **152**, 154102 (2020).
- [223] A. D. Smirnov, „Calculation of spectroscopic constants for the ground electronic states of CsK, CsLi, and RbLi molecules”, *J. Struct. Chem.* **48**, 21–27 (2007).
- [224] I. Jendoubi, H. Berriche, H. B. Ouada, F. X. Gadea, „Radial Coupling and Adiabatic Correction for the LiRb Molecule”, w *Advances in the Theory of Quantum Systems in Chemistry and Physics*, t. 22, red. P. E. Hoggan, E. J. Brändas, J. Maruani, P. Piecuch, G. Delgado-Barrio, Progress in Theoretical Chemistry and Physics (Springer Netherlands, Dordrecht, 2012), s. 405–430.
- [225] G. Igel-Mann, U. Wedig, P. Fuentealba, H. Stoll, „Ground-state Properties of Alkali Dimers XY (X, Y=Li to Cs)”, *J. Chem. Phys.* **84**, 5007–5012 (1986).
- [226] M. Korek, A. Allouche, M. Kobeissi, A. Chaalan, M. Dagher, K. Fakherddin, M. Aubert-Frécon, „Theoretical Study of the Electronic Structure of the LiRb and NaRb Molecules”, *Chem. Phys.* **256**, 1–6 (2000).
- [227] M. Aymar, O. Dulieu, „Calculation of Accurate Permanent Dipole Moments of the Lowest $^1,3\Sigma^+$ States of Heteronuclear Alkali Dimers Using Extended Basis Sets”, *J. Chem. Phys.* **122**, 204302 (2005).
- [228] I. Jendoubi, H. Berriche, H. Ben Ouada, F. X. Gadea, „Structural and Spectroscopic Study of the LiRb Molecule beyond the Born–Oppenheimer Approximation”, *J. Phys. Chem. A* **116**, 2945–2960 (2012).
- [229] R. Dardouri, K. Issa, B. Oujia, F. Xavier Gadéa, „Theoretical Study of the Electronic Structure of LiX and NaX (X = Rb, Cs) Molecules: Electronic Structure of LiX and NaX Molecules”, *Int. J. Quantum Chem.* **112**, 2724–2734 (2012).
- [230] R. Dardouri, H. Habli, B. Oujia, F. X. Gadéa, „*Ab Initio* Diabatic Energies and Dipole Moments of the Electronic States of RbLi Molecule”, *J. Comput. Chem.* **34**, 2091–2099 (2013).
- [231] S. V. Kozlov, E. A. Bormotova, A. A. Medvedev, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, A. Zaitsevskii, „A First Principles Study of the Spin–Orbit Coupling Effect in LiM (M = Na, K, Rb, Cs) Molecules”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 2295–2306 (2020).
- [232] Y. You, C.-L. Yang, M.-S. Wang, X.-G. Ma, W.-W. Liu, L.-Z. Wang, „Analytic Functions for Potential Energy Curves, Dipole Moments, and Transition Dipole Moments of LiRb Molecule”, *Spectrochim. Acta A* **153**, 488–495 (2016).
- [233] Y. You, C.-L. Yang, Q.-Q. Zhang, M.-S. Wang, X.-G. Ma, W.-W. Liu, „*Ab Initio* Studies on the Spin-Forbidden Cooling Transitions of the LiRb Molecule”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 19838–19846 (2016).
- [234] E. Benichou, A. Allouche, R. Antoine, M. Aubert-Frecon, M. Bourgoïn, M. Broyer, P. Dugourd, G. Hadinger, D. Rayane, „Non Perturbative Approach for a Polar and Polarizable Linear Molecule in an Inhomogeneous Electric Field: Application to Molecular Beam Deviation Experiments”, *Eur. Phys. J. D* **10**, 233 (2000).

- [235] M. Urban, A. J. Sadlej, „Electronic Structure and Electric Properties of the Alkali Metal Dimers”, *J. Chem. Phys.* **103**, 9692–9704 (1995).
- [236] Y. Yin, X. Bai, X. Li, J. Yu, G. Wang, Y. Han, X.-Y. Luo, „Genetics-Based Deperturbation Analysis for the Spin-Orbit-Coupled $A^1\Sigma^+$ and $b^3\Pi_{0+}$ States of LiRb”, *Phys. Rev. A* **110**, 042812 (2024).
- [237] D. A. Fedorov, A. Derevianko, S. A. Varganov, „Accurate potential energy, dipole moment curves, and lifetimes of vibrational states of heteronuclear alkali dimers”, *J. Chem. Phys.* **140**, 184315 (2014).
- [238] H. Ladjimi, M. Tomza, „Diatomic Molecules of Alkali-Metal and Alkaline-Earth-Metal Atoms: Interaction Potentials, Dipole Moments, and Polarizabilities”, *Phys. Rev. A* **109**, 052814 (2024).
- [239] M. Ivanova, A. Stein, A. Pashov, H. Knöckel, E. Tiemann, „The $X^1\Sigma^+$ State of LiRb Studied by Fourier-transform Spectroscopy”, *J. Chem. Phys.* **134**, 024321 (2011).
- [240] M. Ivanova, A. Stein, A. Pashov, H. Knöckel, E. Tiemann, „The $B^1\Pi$ and $D^1\Pi$ States of LiRb”, *J. Chem. Phys.* **138**, 094315 (2013).
- [241] A. Altaf, S. Dutta, J. Lorenz, J. Pérez-Ríos, Y. P. Chen, D. S. Elliott, „Formation of Ultracold $^7\text{Li}^{85}\text{Rb}$ Molecules in the Lowest Triplet Electronic State by Photoassociation and Their Detection by Ionization Spectroscopy”, *J. Chem. Phys.* **142**, 114310 (2015).
- [242] I. C. Stevenson, D. B. Blasing, Y. P. Chen, D. S. Elliott, „ $C^1\Sigma^+$, $A^1\Sigma^+$, and $b^3\Pi_{0+}$ States of LiRb”, *Phys. Rev. A* **94**, 062503 (2016).
- [243] H. A. Kurtz, J. J. P. Stewart, K. M. Dieter, „Calculation of the nonlinear optical properties of molecules”, *J. Comput. Chem.* **11**, 82–87 (1990).
- [244] I. Fdez. Galván, M. Vacher, A. Alavi, C. Angeli, F. Aquilante, J. Autschbach, J. J. Bao, S. I. Bokarev, N. A. Bogdanov, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, J. Creutzberg, N. Dattani, M. G. Delcey, S. S. Dong, A. Dreuw, L. Freitag, L. M. Frutos, L. Gagliardi, F. Gendron, A. Giussani, L. González, G. Grell, M. Guo, C. E. Hoyer, M. Johansson, S. Keller, S. Knecht, G. Kovačević, E. Källman, G. Li Manni, M. Lundberg, Y. Ma, S. Mai, J. P. Malhado, P. Å. Malmqvist, P. Marquetand, S. A. Mewes, J. Norell, M. Olivucci, M. Oppel, Q. M. Phung, K. Pierloot, F. Plasser, M. Reiher, A. M. Sand, I. Schapiro, P. Sharma, C. J. Stein, L. K. Sørensen, D. G. Truhlar, M. Ugandi, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancoillie, V. Veryazov, O. Weser, T. A. Wesolowski, P.-O. Widmark, S. Wouters, A. Zech, J. P. Zobel, R. Lindh, „OpenMolcas: From Source Code to Insight”, *J. Chem. Theory Comput.* **15**, 5925–5964 (2019).
- [245] M. Musiał, R. J. Bartlett, „Critical Comparison of Various Connected Quadruple Excitation Approximations in the Coupled-Cluster Treatment of Bond Breaking”, *J. Chem. Phys.* **122**, 224102 (2005).
- [246] V. Tarnovsky, M. Bunimovitz, L. Vučković, B. Stumpf, B. Bederson, „Measurements of the dc electric dipole polarizabilities of the alkali dimer molecules, homonuclear and heteronuclear”, *J. Chem. Phys.* **98**, 3894–3904 (1993).
- [247] I. C. Stevenson, D. B. Blasing, Y. P. Chen, D. S. Elliott, „Production of Ultracold Ground-State LiRb Molecules by Photoassociation through a Resonantly Coupled State”, *Phys. Rev. A* **94**, 062510 (2016).

- [248] G. Quémener, J. L. Bohn, A. Petrov, S. Kotochigova, „Universalities in Ultracold Reactions of Alkali-Metal Polar Molecules”, *Phys. Rev. A* **84**, 062703 (2011).
- [249] J. N. Byrd, J. A. Montgomery, R. Côté, „Long-Range Forces between Polar Alkali-Metal Diatoms Aligned by External Electric Fields”, *Phys. Rev. A* **86**, 032711 (2012).
- [250] S. Bellayouni, I. Jendoubi, N. Mabrouk, H. Berriche, „Systematic Study of the Electronic Properties and Trends in the LiX (X=Na, K, Rb, Cs and Fr) Molecules”, w *Advances in Quantum Chemistry*, t. 68, red. P. Hoggan, Proceedings of MEST 2012: Electronic Structure Methods with Applications to Experimental Chemistry (Academic Press, 2014), s. 203–238.
- [251] M. Korek, G. Younes, S. AL-Shawa, „Theoretical Calculation of the Electronic Structure of the Molecule LiRb Including the Spin–Orbit Interaction”, *J. Mol. Struc. - THEOCHEM* **899**, 25–31 (2009).
- [252] J. Deiglmayr, M. Aymar, R. Wester, M. Weidemüller, O. Dulieu, „Calculations of Static Dipole Polarizabilities of Alkali Dimers: Prospects for Alignment of Ultracold Molecules”, *J. Chem. Phys.* **129**, 064309 (2008).
- [253] L. Visscher, H. J. Aa. Jensen, R. Bast, A. S. P. Gomes, T. Saue, I. A. Aucar, V. Bakken, J. Brandejs, C. Chibueze, J. Creutzberg, K. G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekström, E. Eliav, T. Enevoldsen, E. Faßhauer, T. Fleig, O. Fossgaard, L. Halbert, E. D. Hedegård, T. Helgaker, B. Helmich-Paris, J. Henriksson, M. van Horn, M. Iliaš, Ch. R. Jacob, S. Knecht, S. Komorovský, O. Kullie, J. K. Lærdahl, C. V. Larsen, Y. S. Lee, N. H. List, H. S. Nataraj, M. K. Nayak, P. Norman, A. Nyvang, M. Olejniczak, J. Olsen, J. M. . Olsen., A. Papadopoulos, Y. C. Park, J. K. Pedersen, M. Pernpointner, J. V. Pototschnig, R. Di Remigio Eikås, M. Repiský, K. Ruud, P. Salek, B. Schimmelpfennig, B. Senjean, A. Shee, J. Sikkema, A. Sunaga, J. Thyssen, J. van Stralen, M. L. Vidal, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, S. Yamamoto, X. Yuan, *DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC24* (2024).
- [254] T. D. Persinger, J. Han, M. C. Heaven, „Electronic Spectroscopy and Photoionization of LiMg”, *J. Phys. Chem. A* **125**, 3653–3663 (2021).
- [255] P. Pyykkö, „Ab initio study of bonding trends among the 14-electron diatomic systems: from B₂⁴⁺ to F₂⁴⁺”, *Mol. Phys.* **67**, 871–878 (1989).
- [256] A. I. Boldyrev, J. Simons, P. v. R. Schleyer, „Ab Initio Study of the Electronic Structures of Lithium Containing Diatomic Molecules and Ions”, *J. Chem. Phys.* **99**, 8793–8804 (1993).
- [257] Y. Gao, T. Gao, „Ab Initio Study of Ground and Low-Lying Excited States of MgLi and MgLi⁺ Molecules with Valence Full Configuration Interaction and MRCI Method”, *Mol. Phys.* **112**, 3015–3023 (2014).
- [258] D. A. Fedorov, D. K. Barnes, S. A. Varganov, „Ab Initio Calculations of Spectroscopic Constants and Vibrational State Lifetimes of Diatomic Alkali-Alkaline-Earth Cations”, *J. Chem. Phys.* **147**, 124304 (2017).
- [259] R. ElOualhazi, H. Berriche, „Electronic Structure and Spectra of the MgLi⁺ Ionic Molecule”, *J. Phys. Chem. A* **120**, 452–465 (2016).
- [260] R. Bala, H. S. Nataraj, M. Abe, M. Kajita, „Calculations of Electronic Properties and Vibrational Parameters of Alkaline-Earth Lithides: MgLi⁺ and CaLi⁺”, *Mol. Phys.* **117**, 712–725 (2019).

- [261] S. D. Peyerimhoff, „Calculation of molecular spectra. Electronic transitions, vibrational patterns and radiative lifetimes of spin-allowed and spin-forbidden transitions”, *Faraday Symp. Chem. Soc.* **19**, 63–77 (1984).
- [262] P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff, „Excited-State Potentials”, w *Advances in Chemical Physics* (John Wiley & Sons, Ltd, 1987), s. 1–97.
- [263] M. Farjallah, N. El-Korek, M. Korek, H. Berriche, „Theoretical study of MgNa+ ionic system: potential energy curve, vibrational levels, dipole moments, radiative lifetimes and laser-cooling analysis”, *Eur. Phys. J. D* **74**, 234 (2020).

Spis akronimów i skrótów

Akronim/skrót	Termin polskojęzyczny
a.u.	jednostka atomowa
DEA	podwójne powinowactwo elektronowe
DFT	teoria funkcjonału gęstości
DK3	skalarna poprawka relatywistyczna Douglasa-Krolla trzeciego rzędu
CC	metoda sprzężonych klasterów
CCSD	metoda CC z uwzględnieniem wzbudzeń pojedynczych i podwójnych
CCSD(T)	metoda CC z uwzględnieniem wzbudzeń pojedynczych, podwójnych i nieiteracyjnym uwzględnieniem wzbudzeń potrójnych
CCSDT	metoda CC z uwzględnieniem wzbudzeń pojedynczych, podwójnych i potrójnych
CI	metoda mieszania konfiguracji
EA	powinowactwo elektronowe
ECP	efektywny potencjał rdzenia
EE-EOM-CC	metoda równań ruchu sprzężonych klasterów dla stanów wzbudzonych
FCC	pełna metoda CC
FCI	pełna metoda CI
FS-MRCC	wieloreferencyjna metoda CC w ujęciu przestrzeni Focka
GTO	orbitale typu Gaussa
HS-MRCC	wieloreferencyjna metoda CC w ujęciu przestrzeni Hilberta
IH	hamiltonian pośredni
IH-FS-CC	metoda sprzężonych klasterów w ujęciu przestrzeni Focka z użyciem hamiltonianu pośredniego
IH-FS-CCSD	metoda IH-FS-CC uwzględniająca wzbudzenia pojedyncze i podwójne
LC-ECP	wielkordzeniowy ECP
LCAO	liniowa kombinacja orbitali atomowych
MAE	średni błąd bezwzględny
MAPE	średni procentowy błąd bezwzględny
MBPT4	wielociałowy rachunek zaburzeń czwartego rzędu
MP2	metoda perturbacyjna Møllera-Plesseta drugiego rzędu
MRCI	wieloreferencyjna metoda CI
MRCI+Q	wieloreferencyjna metoda CI z poprawką Davidsona
MRCISD	wieloreferencyjna metoda CI z uwzględnieniem wzbudzeń pojedynczych i podwójnych
RHF	funkcja Hartree-Focka z restrykcjami spinowymi
ROHF	otwartopowłokowa funkcja Hartree-Focka z restrykcjami spinowymi
SC-ECP	małordzeniowy ECP
STO	orbitale typu Slatera
UHF	funkcja Hartree-Focka bez restrykcji spinowych

Współczynniki konwersji jednostek

Wielkość	Jednostka podstawowa w tej pracy	Jednostka alternatywna 1	Jednostka alternatywna 2	Jednostka SI
Długość	1 Å	1.889726125 a.u.*	–	$1 \cdot 10^{-10}$ m
Energia	1 a.u.†	219475 cm ⁻¹	27.211386245981 eV	$4.359745 \cdot 10^{-18}$ J
Moment dipolowy	1 Debaj	0.3934303 a.u.‡	$1 \cdot 10^{-18}$ statC · cm	$3.33564 \cdot 10^{-30}$ Cm
Pole elektryczne	1 a.u.§	$1.7153 \cdot 10^7$ statvolt cm ⁻¹	–	$5.142206 \cdot 10^{11}$ Vm ⁻¹

* – Jednostką atomową (a.u.) dla długości jest promień atomu Bohra (a_0).

† – Jednostką atomową (a.u.) dla energii jest hartree (E_h).

‡ – Jednostką atomową (a.u.) dla momentu dipolowego jest iloczyn ładunku elementarnego (e) i promienia atomu Bohra (a_0).

§ – Jednostką atomową (a.u.) dla pola elektrycznego jest iloraz $\frac{E_h}{ea_0}$.

Suplement

Tabela S1: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu $X^2\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
2.4	-2946.724394	6.4	-2946.769264	10.4	-2946.764038	32.0	-2946.763441
2.5	-2946.733436	6.5	-2946.768864	10.5	-2946.764014	33.0	-2946.763440
2.6	-2946.741508	6.6	-2946.768490	10.6	-2946.763991	34.0	-2946.763440
2.7	-2946.748646	6.7	-2946.768142	10.7	-2946.763969	35.0	-2946.763439
2.8	-2946.754886	6.8	-2946.767820	10.8	-2946.763949	36.0	-2946.763439
2.9	-2946.760275	6.9	-2946.767521	10.9	-2946.763929	37.0	-2946.763438
3.0	-2946.764874	7.0	-2946.767244	11.0	-2946.763910	38.0	-2946.763438
3.1	-2946.768750	7.1	-2946.766988	11.1	-2946.763892	39.0	-2946.763438
3.2	-2946.771973	7.2	-2946.766752	11.2	-2946.763876	40.0	-2946.763437
3.3	-2946.774615	7.3	-2946.766535	11.3	-2946.763859	42.0	-2946.763437
3.4	-2946.776742	7.4	-2946.766334	11.4	-2946.763844	44.0	-2946.763437
3.5	-2946.778418	7.5	-2946.766148	11.5	-2946.763829	46.0	-2946.763436
3.6	-2946.779700	7.6	-2946.765977	11.6	-2946.763815	48.0	-2946.763436
3.7	-2946.780643	7.7	-2946.765820	11.7	-2946.763802	50.0	-2946.763436
3.8	-2946.781292	7.8	-2946.765674	11.8	-2946.763789	52.0	-2946.763436
3.9	-2946.781689	7.9	-2946.765540	11.9	-2946.763777	54.0	-2946.763436
4.0	-2946.781873	8.0	-2946.765415	12.0	-2946.763765	56.0	-2946.763436
4.1	-2946.781875	8.1	-2946.765301	12.2	-2946.763744	58.0	-2946.763435
4.2	-2946.781725	8.2	-2946.765194	12.4	-2946.763723	60.0	-2946.763435
4.3	-2946.781448	8.3	-2946.765096	12.6	-2946.763705	62.0	-2946.763435
4.4	-2946.781066	8.4	-2946.765004	12.8	-2946.763688	64.0	-2946.763435
4.5	-2946.780598	8.5	-2946.764919	13.0	-2946.763672	66.0	-2946.763435
4.6	-2946.780062	8.6	-2946.764840	14.0	-2946.763610	68.0	-2946.763435
4.7	-2946.779473	8.7	-2946.764767	15.0	-2946.763567	70.0	-2946.763435
4.8	-2946.778844	8.8	-2946.764698	16.0	-2946.763537	72.0	-2946.763435
4.9	-2946.778186	8.9	-2946.764634	17.0	-2946.763515	74.0	-2946.763435
5.0	-2946.777510	9.0	-2946.764575	18.0	-2946.763498	76.0	-2946.763435
5.1	-2946.776824	9.1	-2946.764519	19.0	-2946.763486	78.0	-2946.763435
5.2	-2946.776136	9.2	-2946.764467	20.0	-2946.763476	80.0	-2946.763435
5.3	-2946.775453	9.3	-2946.764418	21.0	-2946.763469	82.0	-2946.763435
5.4	-2946.774779	9.4	-2946.764372	22.0	-2946.763463	84.0	-2946.763435
5.5	-2946.774119	9.5	-2946.764329	23.0	-2946.763458	86.0	-2946.763435
5.6	-2946.773478	9.6	-2946.764289	24.0	-2946.763455	88.0	-2946.763435
5.7	-2946.772858	9.7	-2946.764251	25.0	-2946.763452	90.0	-2946.763435
5.8	-2946.772263	9.8	-2946.764215	26.0	-2946.763449	92.0	-2946.763435
5.9	-2946.771693	9.9	-2946.764181	27.0	-2946.763447	94.0	-2946.763435
6.0	-2946.771150	10.0	-2946.764149	28.0	-2946.763446	96.0	-2946.763435
6.1	-2946.770636	10.1	-2946.764119	29.0	-2946.763444	98.0	-2946.763435
6.2	-2946.770150	10.2	-2946.764090	30.0	-2946.763443	100.0	-2946.763435
6.3	-2946.769693	10.3	-2946.764063	31.0	-2946.763442	500.0	-2946.763435

Tabela S2: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu $2^2\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
2.4	-2946.636314	6.4	-2946.722889	10.4	-2946.717656	32.0	-2946.716189
2.5	-2946.643315	6.5	-2946.722961	10.5	-2946.717589	33.0	-2946.716187
2.6	-2946.649526	6.6	-2946.722991	10.6	-2946.717526	34.0	-2946.716186
2.7	-2946.655123	6.7	-2946.722982	10.7	-2946.717466	35.0	-2946.716185
2.8	-2946.660218	6.8	-2946.722938	10.8	-2946.717410	36.0	-2946.716184
2.9	-2946.664890	6.9	-2946.722864	10.9	-2946.717357	37.0	-2946.716183
3.0	-2946.669199	7.0	-2946.722763	11.0	-2946.717307	38.0	-2946.716182
3.1	-2946.673191	7.1	-2946.722639	11.1	-2946.717260	39.0	-2946.716182
3.2	-2946.676902	7.2	-2946.722495	11.2	-2946.717215	40.0	-2946.716181
3.3	-2946.680364	7.3	-2946.722334	11.3	-2946.717173	42.0	-2946.716180
3.4	-2946.683600	7.4	-2946.722160	11.4	-2946.717133	44.0	-2946.716179
3.5	-2946.686632	7.5	-2946.721975	11.5	-2946.717095	46.0	-2946.716179
3.6	-2946.689477	7.6	-2946.721781	11.6	-2946.717059	48.0	-2946.716178
3.7	-2946.692151	7.7	-2946.721582	11.7	-2946.717025	50.0	-2946.716178
3.8	-2946.694667	7.8	-2946.721378	11.8	-2946.716992	52.0	-2946.716178
3.9	-2946.697036	7.9	-2946.721173	11.9	-2946.716962	54.0	-2946.716177
4.0	-2946.699266	8.0	-2946.720968	12.0	-2946.716932	56.0	-2946.716177
4.1	-2946.701367	8.1	-2946.720764	12.2	-2946.716878	58.0	-2946.716177
4.2	-2946.703344	8.2	-2946.720562	12.4	-2946.716829	60.0	-2946.716177
4.3	-2946.705204	8.3	-2946.720364	12.6	-2946.716784	62.0	-2946.716177
4.4	-2946.706951	8.4	-2946.720171	12.8	-2946.716744	64.0	-2946.716177
4.5	-2946.708590	8.5	-2946.719983	13.0	-2946.716706	66.0	-2946.716176
4.6	-2946.710123	8.6	-2946.719801	14.0	-2946.716561	68.0	-2946.716176
4.7	-2946.711555	8.7	-2946.719626	15.0	-2946.716464	70.0	-2946.716176
4.8	-2946.712889	8.8	-2946.719457	16.0	-2946.716396	72.0	-2946.716176
4.9	-2946.714126	8.9	-2946.719295	17.0	-2946.716347	74.0	-2946.716176
5.0	-2946.715269	9.0	-2946.719140	18.0	-2946.716311	76.0	-2946.716176
5.1	-2946.716321	9.1	-2946.718993	19.0	-2946.716284	78.0	-2946.716176
5.2	-2946.717284	9.2	-2946.718853	20.0	-2946.716264	80.0	-2946.716176
5.3	-2946.718160	9.3	-2946.718719	21.0	-2946.716248	82.0	-2946.716176
5.4	-2946.718952	9.4	-2946.718593	22.0	-2946.716235	84.0	-2946.716176
5.5	-2946.719662	9.5	-2946.718473	23.0	-2946.716225	86.0	-2946.716176
5.6	-2946.720294	9.6	-2946.718360	24.0	-2946.716218	88.0	-2946.716176
5.7	-2946.720849	9.7	-2946.718253	25.0	-2946.716211	90.0	-2946.716176
5.8	-2946.721332	9.8	-2946.718152	26.0	-2946.716206	92.0	-2946.716176
5.9	-2946.721744	9.9	-2946.718056	27.0	-2946.716202	94.0	-2946.716176
6.0	-2946.722091	10.0	-2946.717966	28.0	-2946.716198	96.0	-2946.716176
6.1	-2946.722374	10.1	-2946.717882	29.0	-2946.716195	98.0	-2946.716176
6.2	-2946.722599	10.2	-2946.717802	30.0	-2946.716193	100.0	-2946.716176
6.3	-2946.722769	10.3	-2946.717726	31.0	-2946.716191	500.0	-2946.716176

Tabela S3: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu $3^2\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
2.4	-2946.602504	6.4	-2946.692115	10.4	-2946.697632	32.0	-2946.695534
2.5	-2946.611630	6.5	-2946.692687	10.5	-2946.697574	33.0	-2946.695529
2.6	-2946.619182	6.6	-2946.693225	10.6	-2946.697516	34.0	-2946.695524
2.7	-2946.625490	6.7	-2946.693730	10.7	-2946.697458	35.0	-2946.695520
2.8	-2946.630836	6.8	-2946.694202	10.8	-2946.697401	36.0	-2946.695517
2.9	-2946.635447	6.9	-2946.694642	10.9	-2946.697345	37.0	-2946.695514
3.0	-2946.639490	7.0	-2946.695052	11.0	-2946.697291	38.0	-2946.695511
3.1	-2946.643093	7.1	-2946.695432	11.1	-2946.697237	39.0	-2946.695509
3.2	-2946.646346	7.2	-2946.695783	11.2	-2946.697185	40.0	-2946.695507
3.3	-2946.649316	7.3	-2946.696106	11.3	-2946.697135	42.0	-2946.695503
3.4	-2946.652054	7.4	-2946.696402	11.4	-2946.697085	44.0	-2946.695500
3.5	-2946.654596	7.5	-2946.696671	11.5	-2946.697037	46.0	-2946.695497
3.6	-2946.656971	7.6	-2946.696916	11.6	-2946.696991	48.0	-2946.695495
3.7	-2946.659202	7.7	-2946.697135	11.7	-2946.696946	50.0	-2946.695493
3.8	-2946.661305	7.8	-2946.697332	11.8	-2946.696903	52.0	-2946.695492
3.9	-2946.663296	7.9	-2946.697505	11.9	-2946.696861	54.0	-2946.695490
4.0	-2946.665186	8.0	-2946.697658	12.0	-2946.696820	56.0	-2946.695489
4.1	-2946.666983	8.1	-2946.697790	12.2	-2946.696743	58.0	-2946.695488
4.2	-2946.668696	8.2	-2946.697903	12.4	-2946.696672	60.0	-2946.695487
4.3	-2946.670331	8.3	-2946.697998	12.6	-2946.696605	62.0	-2946.695487
4.4	-2946.671894	8.4	-2946.698075	12.8	-2946.696544	64.0	-2946.695486
4.5	-2946.673389	8.5	-2946.698137	13.0	-2946.696486	66.0	-2946.695485
4.6	-2946.674821	8.6	-2946.698183	14.0	-2946.696254	68.0	-2946.695485
4.7	-2946.676192	8.7	-2946.698216	15.0	-2946.696090	70.0	-2946.695484
4.8	-2946.677505	8.8	-2946.698237	16.0	-2946.695971	72.0	-2946.695484
4.9	-2946.678764	8.9	-2946.698246	17.0	-2946.695882	74.0	-2946.695484
5.0	-2946.679970	9.0	-2946.698244	18.0	-2946.695813	76.0	-2946.695483
5.1	-2946.681125	9.1	-2946.698233	19.0	-2946.695760	78.0	-2946.695483
5.2	-2946.682231	9.2	-2946.698214	20.0	-2946.695717	80.0	-2946.695483
5.3	-2946.683289	9.3	-2946.698187	21.0	-2946.695683	82.0	-2946.695482
5.4	-2946.684302	9.4	-2946.698154	22.0	-2946.695655	84.0	-2946.695482
5.5	-2946.685268	9.5	-2946.698115	23.0	-2946.695632	86.0	-2946.695482
5.6	-2946.686191	9.6	-2946.698072	24.0	-2946.695613	88.0	-2946.695482
5.7	-2946.687071	9.7	-2946.698024	25.0	-2946.695597	90.0	-2946.695482
5.8	-2946.687910	9.8	-2946.697973	26.0	-2946.695583	92.0	-2946.695482
5.9	-2946.688707	9.9	-2946.697920	27.0	-2946.695571	94.0	-2946.695481
6.0	-2946.689465	10.0	-2946.697865	28.0	-2946.695562	96.0	-2946.695481
6.1	-2946.690183	10.1	-2946.697808	29.0	-2946.695553	98.0	-2946.695481
6.2	-2946.690864	10.2	-2946.697750	30.0	-2946.695546	100.0	-2946.695481
6.3	-2946.691507	10.3	-2946.697691	31.0	-2946.695539	500.0	-2946.695479

Tabela S4: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu $4^2\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
2.4	-2946.566752	6.4	-2946.648824	10.4	-2946.667368	32.0	-2946.660776
2.5	-2946.573262	6.5	-2946.650142	10.5	-2946.667322	33.0	-2946.660761
2.6	-2946.578588	6.6	-2946.651392	10.6	-2946.667266	34.0	-2946.660749
2.7	-2946.583098	6.7	-2946.652574	10.7	-2946.667201	35.0	-2946.660737
2.8	-2946.587027	6.8	-2946.653691	10.8	-2946.667128	36.0	-2946.660727
2.9	-2946.590525	6.9	-2946.654747	10.9	-2946.667046	37.0	-2946.660718
3.0	-2946.593692	7.0	-2946.655742	11.0	-2946.666958	38.0	-2946.660711
3.1	-2946.596593	7.1	-2946.656681	11.1	-2946.666864	39.0	-2946.660704
3.2	-2946.599274	7.2	-2946.657566	11.2	-2946.666764	40.0	-2946.660697
3.3	-2946.601766	7.3	-2946.658398	11.3	-2946.666660	42.0	-2946.660687
3.4	-2946.604090	7.4	-2946.659181	11.4	-2946.666551	44.0	-2946.660678
3.5	-2946.606264	7.5	-2946.659917	11.5	-2946.666438	46.0	-2946.660671
3.6	-2946.608302	7.6	-2946.660607	11.6	-2946.666323	48.0	-2946.660665
3.7	-2946.610213	7.7	-2946.661254	11.7	-2946.666205	50.0	-2946.660660
3.8	-2946.612008	7.8	-2946.661859	11.8	-2946.666085	52.0	-2946.660656
3.9	-2946.613695	7.9	-2946.662425	11.9	-2946.665964	54.0	-2946.660652
4.0	-2946.615282	8.0	-2946.662952	12.0	-2946.665842	56.0	-2946.660649
4.1	-2946.616776	8.1	-2946.663443	12.2	-2946.665595	58.0	-2946.660646
4.2	-2946.618184	8.2	-2946.663898	12.4	-2946.665350	60.0	-2946.660644
4.3	-2946.619516	8.3	-2946.664320	12.6	-2946.665107	62.0	-2946.660642
4.4	-2946.620779	8.4	-2946.664709	12.8	-2946.664870	64.0	-2946.660640
4.5	-2946.621982	8.5	-2946.665067	13.0	-2946.664641	66.0	-2946.660639
4.6	-2946.623136	8.6	-2946.665395	14.0	-2946.663638	68.0	-2946.660638
4.7	-2946.624255	8.7	-2946.665694	15.0	-2946.662899	70.0	-2946.660636
4.8	-2946.625353	8.8	-2946.665965	16.0	-2946.662377	72.0	-2946.660635
4.9	-2946.626449	8.9	-2946.666210	17.0	-2946.662006	74.0	-2946.660634
5.0	-2946.627567	9.0	-2946.666429	18.0	-2946.661736	76.0	-2946.660634
5.1	-2946.628735	9.1	-2946.666623	19.0	-2946.661535	78.0	-2946.660633
5.2	-2946.629985	9.2	-2946.666794	20.0	-2946.661381	80.0	-2946.660632
5.3	-2946.631342	9.3	-2946.666942	21.0	-2946.661261	82.0	-2946.660632
5.4	-2946.632820	9.4	-2946.667069	22.0	-2946.661165	84.0	-2946.660631
5.5	-2946.634408	9.5	-2946.667175	23.0	-2946.661088	86.0	-2946.660631
5.6	-2946.636078	9.6	-2946.667261	24.0	-2946.661024	88.0	-2946.660630
5.7	-2946.637791	9.7	-2946.667329	25.0	-2946.660972	90.0	-2946.660630
5.8	-2946.639509	9.8	-2946.667380	26.0	-2946.660929	92.0	-2946.660629
5.9	-2946.641204	9.9	-2946.667414	27.0	-2946.660892	94.0	-2946.660629
6.0	-2946.642855	10.0	-2946.667432	28.0	-2946.660861	96.0	-2946.660629
6.1	-2946.644449	10.1	-2946.667436	29.0	-2946.660835	98.0	-2946.660628
6.2	-2946.645977	10.2	-2946.667426	30.0	-2946.660813	100.0	-2946.660628
6.3	-2946.647436	10.3	-2946.667403	31.0	-2946.660793	500.0	-2946.660624

Tabela S5: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu $5^2\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
2.4	-2946.519013	6.4	-2946.629126	10.4	-2946.640778	32.0	-2946.639731
2.5	-2946.525769	6.5	-2946.629421	10.5	-2946.641094	33.0	-2946.639711
2.6	-2946.531770	6.6	-2946.629686	10.6	-2946.641398	34.0	-2946.639694
2.7	-2946.537212	6.7	-2946.629925	10.7	-2946.641690	35.0	-2946.639680
2.8	-2946.542221	6.8	-2946.630144	10.8	-2946.641970	36.0	-2946.639667
2.9	-2946.546886	6.9	-2946.630346	10.9	-2946.642238	37.0	-2946.639656
3.0	-2946.551265	7.0	-2946.630534	11.0	-2946.642493	38.0	-2946.639647
3.1	-2946.555397	7.1	-2946.630711	11.1	-2946.642736	39.0	-2946.639638
3.2	-2946.559312	7.2	-2946.630879	11.2	-2946.642966	40.0	-2946.639631
3.3	-2946.563033	7.3	-2946.631041	11.3	-2946.643184	42.0	-2946.639619
3.4	-2946.566576	7.4	-2946.631200	11.4	-2946.643389	44.0	-2946.639610
3.5	-2946.569957	7.5	-2946.631357	11.5	-2946.643582	46.0	-2946.639602
3.6	-2946.573190	7.6	-2946.631515	11.6	-2946.643763	48.0	-2946.639597
3.7	-2946.576291	7.7	-2946.631677	11.7	-2946.643931	50.0	-2946.639592
3.8	-2946.579275	7.8	-2946.631847	11.8	-2946.644088	52.0	-2946.639588
3.9	-2946.582159	7.9	-2946.632028	11.9	-2946.644232	54.0	-2946.639585
4.0	-2946.584964	8.0	-2946.632225	12.0	-2946.644365	56.0	-2946.639582
4.1	-2946.587713	8.1	-2946.632441	12.2	-2946.644596	58.0	-2946.639580
4.2	-2946.590435	8.2	-2946.632679	12.4	-2946.644783	60.0	-2946.639578
4.3	-2946.593162	8.3	-2946.632942	12.6	-2946.644927	62.0	-2946.639576
4.4	-2946.595926	8.4	-2946.633232	12.8	-2946.645031	64.0	-2946.639575
4.5	-2946.598750	8.5	-2946.633548	13.0	-2946.645097	66.0	-2946.639574
4.6	-2946.601639	8.6	-2946.633889	14.0	-2946.644957	68.0	-2946.639573
4.7	-2946.604570	8.7	-2946.634250	15.0	-2946.644303	70.0	-2946.639572
4.8	-2946.607498	8.8	-2946.634628	16.0	-2946.643451	72.0	-2946.639571
4.9	-2946.610363	8.9	-2946.635020	17.0	-2946.642611	74.0	-2946.639571
5.0	-2946.613103	9.0	-2946.635421	18.0	-2946.641898	76.0	-2946.639570
5.1	-2946.615659	9.1	-2946.635829	19.0	-2946.641346	78.0	-2946.639570
5.2	-2946.617978	9.2	-2946.636240	20.0	-2946.640939	80.0	-2946.639569
5.3	-2946.620019	9.3	-2946.636651	21.0	-2946.640643	82.0	-2946.639569
5.4	-2946.621765	9.4	-2946.637061	22.0	-2946.640426	84.0	-2946.639568
5.5	-2946.623222	9.5	-2946.637467	23.0	-2946.640264	86.0	-2946.639568
5.6	-2946.624423	9.6	-2946.637869	24.0	-2946.640141	88.0	-2946.639568
5.7	-2946.625410	9.7	-2946.638264	25.0	-2946.640044	90.0	-2946.639568
5.8	-2946.626228	9.8	-2946.638651	26.0	-2946.639968	92.0	-2946.639567
5.9	-2946.626912	9.9	-2946.639031	27.0	-2946.639907	94.0	-2946.639567
6.0	-2946.627492	10.0	-2946.639401	28.0	-2946.639858	96.0	-2946.639567
6.1	-2946.627989	10.1	-2946.639761	29.0	-2946.639817	98.0	-2946.639567
6.2	-2946.628419	10.2	-2946.640111	30.0	-2946.639783	100.0	-2946.639567
6.3	-2946.628794	10.3	-2946.640450	31.0	-2946.639755	500.0	-2946.639565

Tabela S6: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu $6^2\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
2.4	-2946.496608	6.4	-2946.616873	10.4	-2946.630101	32.0	-2946.630691
2.5	-2946.504139	6.5	-2946.617739	10.5	-2946.630106	33.0	-2946.630681
2.6	-2946.510869	6.6	-2946.618571	10.6	-2946.630112	34.0	-2946.630672
2.7	-2946.516993	6.7	-2946.619374	10.7	-2946.630120	35.0	-2946.630664
2.8	-2946.522643	6.8	-2946.620147	10.8	-2946.630130	36.0	-2946.630658
2.9	-2946.527906	6.9	-2946.620893	10.9	-2946.630143	37.0	-2946.630652
3.0	-2946.532845	7.0	-2946.621612	11.0	-2946.630159	38.0	-2946.630647
3.1	-2946.537508	7.1	-2946.622306	11.1	-2946.630178	39.0	-2946.630642
3.2	-2946.541930	7.2	-2946.622975	11.2	-2946.630200	40.0	-2946.630638
3.3	-2946.546141	7.3	-2946.623620	11.3	-2946.630225	42.0	-2946.630631
3.4	-2946.550168	7.4	-2946.624240	11.4	-2946.630253	44.0	-2946.630626
3.5	-2946.554037	7.5	-2946.624835	11.5	-2946.630285	46.0	-2946.630621
3.6	-2946.557773	7.6	-2946.625405	11.6	-2946.630320	48.0	-2946.630617
3.7	-2946.561400	7.7	-2946.625947	11.7	-2946.630358	50.0	-2946.630614
3.8	-2946.564941	7.8	-2946.626461	11.8	-2946.630400	52.0	-2946.630612
3.9	-2946.568417	7.9	-2946.626943	11.9	-2946.630445	54.0	-2946.630609
4.0	-2946.571843	8.0	-2946.627392	12.0	-2946.630493	56.0	-2946.630607
4.1	-2946.575221	8.1	-2946.627803	12.2	-2946.630598	58.0	-2946.630606
4.2	-2946.578545	8.2	-2946.628175	12.4	-2946.630713	60.0	-2946.630604
4.3	-2946.581785	8.3	-2946.628506	12.6	-2946.630836	62.0	-2946.630603
4.4	-2946.584902	8.4	-2946.628796	12.8	-2946.630967	64.0	-2946.630602
4.5	-2946.587846	8.5	-2946.629044	13.0	-2946.631102	66.0	-2946.630601
4.6	-2946.590582	8.6	-2946.629254	14.0	-2946.631773	68.0	-2946.630600
4.7	-2946.593091	8.7	-2946.629429	15.0	-2946.632298	70.0	-2946.630599
4.8	-2946.595380	8.8	-2946.629573	16.0	-2946.632573	72.0	-2946.630598
4.9	-2946.597471	8.9	-2946.629691	17.0	-2946.632570	74.0	-2946.630598
5.0	-2946.599390	9.0	-2946.629786	18.0	-2946.632335	76.0	-2946.630597
5.1	-2946.601163	9.1	-2946.629862	19.0	-2946.631975	78.0	-2946.630597
5.2	-2946.602812	9.2	-2946.629922	20.0	-2946.631613	80.0	-2946.630596
5.3	-2946.604353	9.3	-2946.629969	21.0	-2946.631327	82.0	-2946.630596
5.4	-2946.605802	9.4	-2946.630005	22.0	-2946.631131	84.0	-2946.630595
5.5	-2946.607169	9.5	-2946.630032	23.0	-2946.631004	86.0	-2946.630595
5.6	-2946.608462	9.6	-2946.630053	24.0	-2946.630918	88.0	-2946.630595
5.7	-2946.609691	9.7	-2946.630067	25.0	-2946.630859	90.0	-2946.630595
5.8	-2946.610860	9.8	-2946.630077	26.0	-2946.630815	92.0	-2946.630594
5.9	-2946.611975	9.9	-2946.630084	27.0	-2946.630782	94.0	-2946.630594
6.0	-2946.613040	10.0	-2946.630089	28.0	-2946.630756	96.0	-2946.630594
6.1	-2946.614059	10.1	-2946.630092	29.0	-2946.630735	98.0	-2946.630594
6.2	-2946.615036	10.2	-2946.630095	30.0	-2946.630717	100.0	-2946.630593
6.3	-2946.615973	10.3	-2946.630098	31.0	-2946.630703	500.0	-2946.630591

Tabela S7: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu $7^2\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
2.4	-2946.476267	6.4	-2946.596888	10.4	-2946.623256	33.0	-2946.626727
2.5	-2946.484672	6.5	-2946.597982	10.5	-2946.623558	34.0	-2946.626705
2.6	-2946.492175	6.6	-2946.599042	10.6	-2946.623846	35.0	-2946.626686
2.7	-2946.498938	6.7	-2946.600071	10.7	-2946.624123	36.0	-2946.626670
2.8	-2946.505102	6.8	-2946.601069	10.8	-2946.624388	37.0	-2946.626656
2.9	-2946.510770	6.9	-2946.602040	10.9	-2946.624641	38.0	-2946.626644
3.0	-2946.516017	7.0	-2946.602985	11.0	-2946.624883	39.0	-2946.626633
3.1	-2946.520898	7.1	-2946.603904	11.1	-2946.625114	40.0	-2946.626624
3.2	-2946.525457	7.2	-2946.604800	11.2	-2946.625334	42.0	-2946.626608
3.3	-2946.529726	7.3	-2946.605673	11.3	-2946.625544	44.0	-2946.626596
3.4	-2946.533731	7.4	-2946.606524	11.4	-2946.625744	46.0	-2946.626586
3.5	-2946.537496	7.5	-2946.607354	11.5	-2946.625934	48.0	-2946.626578
3.6	-2946.541039	7.6	-2946.608164	11.6	-2946.626114	50.0	-2946.626572
3.7	-2946.544379	7.7	-2946.608954	11.7	-2946.626285	52.0	-2946.626567
3.8	-2946.547531	7.8	-2946.609723	11.8	-2946.626447	54.0	-2946.626563
3.9	-2946.550510	7.9	-2946.610474	11.9	-2946.626601	56.0	-2946.626559
4.0	-2946.553327	8.0	-2946.611205	12.0	-2946.626746	58.0	-2946.626556
4.1	-2946.555996	8.1	-2946.611917	12.2	-2946.627012	60.0	-2946.626554
4.2	-2946.558528	8.2	-2946.612609	12.4	-2946.627248	62.0	-2946.626552
4.3	-2946.560934	8.3	-2946.613283	12.6	-2946.627456	64.0	-2946.626550
4.4	-2946.563225	8.4	-2946.613938	12.8	-2946.627639	66.0	-2946.626548
4.5	-2946.565413	8.5	-2946.614574	13.0	-2946.627801	68.0	-2946.626547
4.6	-2946.567516	8.6	-2946.615190	14.0	-2946.628365	70.0	-2946.626546
4.7	-2946.569557	8.7	-2946.615788	15.0	-2946.628680	72.0	-2946.626545
4.8	-2946.571578	8.8	-2946.616367	16.0	-2946.628859	74.0	-2946.626544
4.9	-2946.573630	8.9	-2946.616927	17.0	-2946.628940	76.0	-2946.626544
5.0	-2946.575709	9.0	-2946.617468	18.0	-2946.628925	78.0	-2946.626543
5.1	-2946.577747	9.1	-2946.617991	19.0	-2946.628800	80.0	-2946.626542
5.2	-2946.579695	9.2	-2946.618495	20.0	-2946.628557	82.0	-2946.626542
5.3	-2946.581541	9.3	-2946.618982	22.0	-2946.627875	84.0	-2946.626541
5.4	-2946.583288	9.4	-2946.619451	23.0	-2946.627574	86.0	-2946.626541
5.5	-2946.584942	9.5	-2946.619902	24.0	-2946.627349	88.0	-2946.626541
5.6	-2946.586514	9.6	-2946.620337	25.0	-2946.627188	90.0	-2946.626540
5.7	-2946.588010	9.7	-2946.620755	26.0	-2946.627072	92.0	-2946.626540
5.8	-2946.589438	9.8	-2946.621157	27.0	-2946.626986	94.0	-2946.626540
5.9	-2946.590804	9.9	-2946.621544	28.0	-2946.626918	96.0	-2946.626540
6.0	-2946.592115	10.0	-2946.621915	29.0	-2946.626864	98.0	-2946.626539
6.1	-2946.593375	10.1	-2946.622271	30.0	-2946.626820	100.0	-2946.626539
6.2	-2946.594588	10.2	-2946.622613	31.0	-2946.626784	150.0	-2946.626537
6.3	-2946.595758	10.3	-2946.622941	32.0	-2946.626753	500.0	-2946.626537

Tabela S8: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu $1^2\Pi$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
2.4	-2946.673233	6.4	-2946.695837	10.4	-2946.695191	32.0	-2946.695460
2.5	-2946.677110	6.5	-2946.695770	10.5	-2946.695195	33.0	-2946.695461
2.6	-2946.680255	6.6	-2946.695707	10.6	-2946.695199	34.0	-2946.695463
2.7	-2946.682862	6.7	-2946.695648	10.7	-2946.695203	35.0	-2946.695464
2.8	-2946.685058	6.8	-2946.695594	10.8	-2946.695207	36.0	-2946.695465
2.9	-2946.686932	6.9	-2946.695544	10.9	-2946.695211	37.0	-2946.695466
3.0	-2946.688543	7.0	-2946.695498	11.0	-2946.695215	38.0	-2946.695467
3.1	-2946.689936	7.1	-2946.695455	11.1	-2946.695219	39.0	-2946.695468
3.2	-2946.691143	7.2	-2946.695417	11.2	-2946.695222	40.0	-2946.695469
3.3	-2946.692188	7.3	-2946.695383	11.3	-2946.695226	42.0	-2946.695470
3.4	-2946.693089	7.4	-2946.695351	11.4	-2946.695230	44.0	-2946.695471
3.5	-2946.693864	7.5	-2946.695323	11.5	-2946.695234	46.0	-2946.695472
3.6	-2946.694526	7.6	-2946.695298	11.6	-2946.695238	48.0	-2946.695473
3.7	-2946.695087	7.7	-2946.695276	11.7	-2946.695242	50.0	-2946.695474
3.8	-2946.695558	7.8	-2946.695256	11.8	-2946.695246	52.0	-2946.695474
3.9	-2946.695948	7.9	-2946.695239	11.9	-2946.695249	54.0	-2946.695475
4.0	-2946.696267	8.0	-2946.695224	12.0	-2946.695253	56.0	-2946.695475
4.1	-2946.696522	8.1	-2946.695211	12.2	-2946.695260	58.0	-2946.695476
4.2	-2946.696722	8.2	-2946.695200	12.4	-2946.695267	60.0	-2946.695476
4.3	-2946.696872	8.3	-2946.695191	12.6	-2946.695274	62.0	-2946.695476
4.4	-2946.696978	8.4	-2946.695183	12.8	-2946.695281	64.0	-2946.695477
4.5	-2946.697048	8.5	-2946.695177	13.0	-2946.695287	66.0	-2946.695477
4.6	-2946.697084	8.6	-2946.695171	14.0	-2946.695316	68.0	-2946.695477
4.7	-2946.697093	8.7	-2946.695167	15.0	-2946.695340	70.0	-2946.695477
4.8	-2946.697079	8.8	-2946.695164	16.0	-2946.695359	72.0	-2946.695477
4.9	-2946.697044	8.9	-2946.695162	17.0	-2946.695376	74.0	-2946.695478
5.0	-2946.696994	9.0	-2946.695161	18.0	-2946.695389	76.0	-2946.695478
5.1	-2946.696931	9.1	-2946.695161	19.0	-2946.695401	78.0	-2946.695478
5.2	-2946.696857	9.2	-2946.695161	20.0	-2946.695411	80.0	-2946.695478
5.3	-2946.696776	9.3	-2946.695161	21.0	-2946.695419	82.0	-2946.695478
5.4	-2946.696690	9.4	-2946.695163	22.0	-2946.695426	84.0	-2946.695478
5.5	-2946.696600	9.5	-2946.695164	23.0	-2946.695431	86.0	-2946.695478
5.6	-2946.696508	9.6	-2946.695166	24.0	-2946.695437	88.0	-2946.695478
5.7	-2946.696416	9.7	-2946.695169	25.0	-2946.695441	90.0	-2946.695478
5.8	-2946.696325	9.8	-2946.695171	26.0	-2946.695445	92.0	-2946.695478
5.9	-2946.696236	9.9	-2946.695174	27.0	-2946.695448	94.0	-2946.695479
6.0	-2946.696149	10.0	-2946.695177	28.0	-2946.695451	96.0	-2946.695479
6.1	-2946.696065	10.1	-2946.695180	29.0	-2946.695454	98.0	-2946.695479
6.2	-2946.695985	10.2	-2946.695184	30.0	-2946.695456	100.0	-2946.695479
6.3	-2946.695909	10.3	-2946.695188	31.0	-2946.695458	500.0	-2946.695479

Tabela S9: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu $2^2\Pi$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
2.4	-2946.574848	6.4	-2946.658962	10.4	-2946.661122	32.0	-2946.660596
2.5	-2946.579377	6.5	-2946.659361	10.5	-2946.661094	33.0	-2946.660598
2.6	-2946.583277	6.6	-2946.659718	10.6	-2946.661066	34.0	-2946.660599
2.7	-2946.586765	6.7	-2946.660036	10.7	-2946.661039	35.0	-2946.660601
2.8	-2946.589992	6.8	-2946.660318	10.8	-2946.661014	36.0	-2946.660602
2.9	-2946.593066	6.9	-2946.660567	10.9	-2946.660990	37.0	-2946.660604
3.0	-2946.596068	7.0	-2946.660785	11.0	-2946.660967	38.0	-2946.660605
3.1	-2946.599055	7.1	-2946.660975	11.1	-2946.660945	39.0	-2946.660606
3.2	-2946.602067	7.2	-2946.661139	11.2	-2946.660924	40.0	-2946.660607
3.3	-2946.605124	7.3	-2946.661278	11.3	-2946.660904	42.0	-2946.660609
3.4	-2946.608227	7.4	-2946.661396	11.4	-2946.660886	44.0	-2946.660611
3.5	-2946.611356	7.5	-2946.661494	11.5	-2946.660868	46.0	-2946.660612
3.6	-2946.614483	7.6	-2946.661575	11.6	-2946.660851	48.0	-2946.660613
3.7	-2946.617570	7.7	-2946.661639	11.7	-2946.660835	50.0	-2946.660614
3.8	-2946.620586	7.8	-2946.661688	11.8	-2946.660820	52.0	-2946.660615
3.9	-2946.623504	7.9	-2946.661724	11.9	-2946.660805	54.0	-2946.660616
4.0	-2946.626304	8.0	-2946.661749	12.0	-2946.660792	56.0	-2946.660617
4.1	-2946.628974	8.1	-2946.661763	12.2	-2946.660766	58.0	-2946.660618
4.2	-2946.631508	8.2	-2946.661769	12.4	-2946.660744	60.0	-2946.660618
4.3	-2946.633901	8.3	-2946.661766	12.6	-2946.660724	62.0	-2946.660619
4.4	-2946.636155	8.4	-2946.661757	12.8	-2946.660706	64.0	-2946.660619
4.5	-2946.638271	8.5	-2946.661742	13.0	-2946.660690	66.0	-2946.660620
4.6	-2946.640254	8.6	-2946.661722	14.0	-2946.660632	68.0	-2946.660620
4.7	-2946.642106	8.7	-2946.661698	15.0	-2946.660598	70.0	-2946.660620
4.8	-2946.643835	8.8	-2946.661670	16.0	-2946.660580	72.0	-2946.660621
4.9	-2946.645445	8.9	-2946.661639	17.0	-2946.660570	74.0	-2946.660621
5.0	-2946.646942	9.0	-2946.661607	18.0	-2946.660566	76.0	-2946.660621
5.1	-2946.648331	9.1	-2946.661572	19.0	-2946.660565	78.0	-2946.660621
5.2	-2946.649619	9.2	-2946.661537	20.0	-2946.660566	80.0	-2946.660621
5.3	-2946.650811	9.3	-2946.661501	21.0	-2946.660568	82.0	-2946.660622
5.4	-2946.651911	9.4	-2946.661464	22.0	-2946.660570	84.0	-2946.660622
5.5	-2946.652926	9.5	-2946.661427	23.0	-2946.660573	86.0	-2946.660622
5.6	-2946.653861	9.6	-2946.661390	24.0	-2946.660576	88.0	-2946.660622
5.7	-2946.654719	9.7	-2946.661354	25.0	-2946.660579	90.0	-2946.660622
5.8	-2946.655506	9.8	-2946.661318	26.0	-2946.660582	92.0	-2946.660622
5.9	-2946.656227	9.9	-2946.661283	27.0	-2946.660584	94.0	-2946.660622
6.0	-2946.656884	10.0	-2946.661249	28.0	-2946.660587	96.0	-2946.660623
6.1	-2946.657483	10.1	-2946.661216	29.0	-2946.660589	98.0	-2946.660623
6.2	-2946.658026	10.2	-2946.661184	30.0	-2946.660592	100.0	-2946.660623
6.3	-2946.658518	10.3	-2946.661152	31.0	-2946.660594	500.0	-2946.660624

Tabela S10: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu $3^2\Pi$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
2.4	-2946.526739	6.4	-2946.624516	10.4	-2946.633477	32.0	-2946.630626
2.5	-2946.535699	6.5	-2946.625046	10.5	-2946.633465	33.0	-2946.630623
2.6	-2946.543805	6.6	-2946.625556	10.6	-2946.633447	34.0	-2946.630620
2.7	-2946.551206	6.7	-2946.626048	10.7	-2946.633425	35.0	-2946.630618
2.8	-2946.557989	6.8	-2946.626522	10.8	-2946.633397	36.0	-2946.630616
2.9	-2946.564205	6.9	-2946.626978	10.9	-2946.633364	37.0	-2946.630614
3.0	-2946.569878	7.0	-2946.627416	11.0	-2946.633328	38.0	-2946.630613
3.1	-2946.575022	7.1	-2946.627837	11.1	-2946.633287	39.0	-2946.630611
3.2	-2946.579645	7.2	-2946.628241	11.2	-2946.633243	40.0	-2946.630610
3.3	-2946.583766	7.3	-2946.628627	11.3	-2946.633196	42.0	-2946.630607
3.4	-2946.587413	7.4	-2946.628997	11.4	-2946.633147	44.0	-2946.630605
3.5	-2946.590630	7.5	-2946.629350	11.5	-2946.633094	46.0	-2946.630604
3.6	-2946.593469	7.6	-2946.629686	11.6	-2946.633040	48.0	-2946.630602
3.7	-2946.595987	7.7	-2946.630006	11.7	-2946.632984	50.0	-2946.630601
3.8	-2946.598237	7.8	-2946.630310	11.8	-2946.632926	52.0	-2946.630600
3.9	-2946.600263	7.9	-2946.630598	11.9	-2946.632866	54.0	-2946.630599
4.0	-2946.602104	8.0	-2946.630870	12.0	-2946.632806	56.0	-2946.630598
4.1	-2946.603788	8.1	-2946.631127	12.2	-2946.632683	58.0	-2946.630597
4.2	-2946.605340	8.2	-2946.631368	12.4	-2946.632557	60.0	-2946.630597
4.3	-2946.606779	8.3	-2946.631594	12.6	-2946.632432	62.0	-2946.630596
4.4	-2946.608120	8.4	-2946.631806	12.8	-2946.632307	64.0	-2946.630596
4.5	-2946.609374	8.5	-2946.632003	13.0	-2946.632184	66.0	-2946.630595
4.6	-2946.610553	8.6	-2946.632185	14.0	-2946.631628	68.0	-2946.630595
4.7	-2946.611664	8.7	-2946.632354	15.0	-2946.631220	70.0	-2946.630595
4.8	-2946.612714	8.8	-2946.632509	16.0	-2946.630967	72.0	-2946.630594
4.9	-2946.613710	8.9	-2946.632651	17.0	-2946.630830	74.0	-2946.630594
5.0	-2946.614657	9.0	-2946.632780	18.0	-2946.630759	76.0	-2946.630594
5.1	-2946.615560	9.1	-2946.632896	19.0	-2946.630723	78.0	-2946.630593
5.2	-2946.616422	9.2	-2946.633001	20.0	-2946.630702	80.0	-2946.630593
5.3	-2946.617247	9.3	-2946.633094	21.0	-2946.630688	82.0	-2946.630593
5.4	-2946.618038	9.4	-2946.633176	22.0	-2946.630678	84.0	-2946.630593
5.5	-2946.618798	9.5	-2946.633247	23.0	-2946.630669	86.0	-2946.630593
5.6	-2946.619530	9.6	-2946.633307	24.0	-2946.630662	88.0	-2946.630593
5.7	-2946.620234	9.7	-2946.633358	25.0	-2946.630655	90.0	-2946.630592
5.8	-2946.620913	9.8	-2946.633400	26.0	-2946.630650	92.0	-2946.630592
5.9	-2946.621567	9.9	-2946.633432	27.0	-2946.630644	94.0	-2946.630592
6.0	-2946.622199	10.0	-2946.633456	28.0	-2946.630640	96.0	-2946.630592
6.1	-2946.622810	10.1	-2946.633472	29.0	-2946.630636	98.0	-2946.630592
6.2	-2946.623399	10.2	-2946.633481	30.0	-2946.630632	100.0	-2946.630592
6.3	-2946.623967	10.3	-2946.633482	31.0	-2946.630629	500.0	-2946.630591

Tabela S11: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0)/unANO-RCC+ dla stanu $1^2\Delta$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
2.4	-2946.583609	6.4	-2946.625066	10.4	-2946.628382	32.0	-2946.630499
2.5	-2946.587524	6.5	-2946.625223	10.5	-2946.628431	33.0	-2946.630507
2.6	-2946.590785	6.6	-2946.625371	10.6	-2946.628479	34.0	-2946.630514
2.7	-2946.593591	6.7	-2946.625511	10.7	-2946.628525	35.0	-2946.630520
2.8	-2946.596067	6.8	-2946.625642	10.8	-2946.628571	36.0	-2946.630526
2.9	-2946.598297	6.9	-2946.625767	10.9	-2946.628616	37.0	-2946.630531
3.0	-2946.600335	7.0	-2946.625885	11.0	-2946.628659	38.0	-2946.630535
3.1	-2946.602216	7.1	-2946.625998	11.1	-2946.628702	39.0	-2946.630539
3.2	-2946.603962	7.2	-2946.626106	11.2	-2946.628743	40.0	-2946.630543
3.3	-2946.605590	7.3	-2946.626209	11.3	-2946.628784	42.0	-2946.630550
3.4	-2946.607108	7.4	-2946.626309	11.4	-2946.628823	44.0	-2946.630555
3.5	-2946.608527	7.5	-2946.626404	11.5	-2946.628861	46.0	-2946.630559
3.6	-2946.609850	7.6	-2946.626497	11.6	-2946.628899	48.0	-2946.630563
3.7	-2946.611086	7.7	-2946.626586	11.7	-2946.628936	50.0	-2946.630566
3.8	-2946.612237	7.8	-2946.626673	11.8	-2946.628971	52.0	-2946.630569
3.9	-2946.613310	7.9	-2946.626758	11.9	-2946.629006	54.0	-2946.630571
4.0	-2946.614309	8.0	-2946.626841	12.0	-2946.629040	56.0	-2946.630573
4.1	-2946.615238	8.1	-2946.626921	12.2	-2946.629105	58.0	-2946.630575
4.2	-2946.616102	8.2	-2946.627000	12.4	-2946.629168	60.0	-2946.630576
4.3	-2946.616904	8.3	-2946.627076	12.6	-2946.629227	62.0	-2946.630578
4.4	-2946.617649	8.4	-2946.627152	12.8	-2946.629283	64.0	-2946.630579
4.5	-2946.618341	8.5	-2946.627225	13.0	-2946.629336	66.0	-2946.630580
4.6	-2946.618982	8.6	-2946.627298	14.0	-2946.629566	68.0	-2946.630581
4.7	-2946.619578	8.7	-2946.627369	15.0	-2946.629746	70.0	-2946.630582
4.8	-2946.620130	8.8	-2946.627438	16.0	-2946.629887	72.0	-2946.630582
4.9	-2946.620642	8.9	-2946.627506	17.0	-2946.630000	74.0	-2946.630583
5.0	-2946.621117	9.0	-2946.627573	18.0	-2946.630090	76.0	-2946.630584
5.1	-2946.621557	9.1	-2946.627639	19.0	-2946.630163	78.0	-2946.630584
5.2	-2946.621965	9.2	-2946.627703	20.0	-2946.630222	80.0	-2946.630585
5.3	-2946.622342	9.3	-2946.627766	21.0	-2946.630271	82.0	-2946.630585
5.4	-2946.622693	9.4	-2946.627828	22.0	-2946.630312	84.0	-2946.630585
5.5	-2946.623017	9.5	-2946.627889	23.0	-2946.630346	86.0	-2946.630586
5.6	-2946.623318	9.6	-2946.627949	24.0	-2946.630375	88.0	-2946.630586
5.7	-2946.623596	9.7	-2946.628007	25.0	-2946.630399	90.0	-2946.630586
5.8	-2946.623855	9.8	-2946.628064	26.0	-2946.630420	92.0	-2946.630587
5.9	-2946.624095	9.9	-2946.628120	27.0	-2946.630438	94.0	-2946.630587
6.0	-2946.624317	10.0	-2946.628175	28.0	-2946.630454	96.0	-2946.630587
6.1	-2946.624524	10.1	-2946.628228	29.0	-2946.630467	98.0	-2946.630587
6.2	-2946.624717	10.2	-2946.628281	30.0	-2946.630479	100.0	-2946.630587
6.3	-2946.624897	10.3	-2946.628332	31.0	-2946.630489	500.0	-2946.630591

Tabela S12: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse dla stanu $X^2\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.4	-2986.155354	5.1	-2986.537568	10.8	-2986.524529	37.0	-2986.524012
1.8	-2986.394042	5.2	-2986.536875	11.0	-2986.524490	38.0	-2986.524012
1.9	-2986.418745	5.3	-2986.536185	11.2	-2986.524455	39.0	-2986.524011
2.0	-2986.437933	5.4	-2986.535506	11.4	-2986.524423	40.0	-2986.524011
2.1	-2986.453402	5.5	-2986.534840	11.6	-2986.524394	42.0	-2986.524010
2.2	-2986.466344	5.6	-2986.534192	11.8	-2986.524367	44.0	-2986.524010
2.3	-2986.477523	5.7	-2986.533566	12.0	-2986.524343	46.0	-2986.524010
2.4	-2986.487374	5.8	-2986.532964	12.2	-2986.524320	48.0	-2986.524010
2.6	-2986.503877	5.9	-2986.532387	12.4	-2986.524299	50.0	-2986.524009
2.7	-2986.510712	6.0	-2986.531838	12.6	-2986.524280	52.0	-2986.524009
2.8	-2986.516682	6.2	-2986.530825	12.8	-2986.524263	54.0	-2986.524009
2.9	-2986.521843	6.4	-2986.529926	13.0	-2986.524247	56.0	-2986.524009
3.0	-2986.526254	6.6	-2986.529138	14.0	-2986.524183	58.0	-2986.524009
3.1	-2986.529978	6.8	-2986.528455	15.0	-2986.524139	60.0	-2986.524009
3.2	-2986.533081	7.0	-2986.527868	16.0	-2986.524108	62.0	-2986.524009
3.3	-2986.535628	7.2	-2986.527366	17.0	-2986.524086	66.0	-2986.524009
3.4	-2986.537682	7.4	-2986.526939	18.0	-2986.524070	68.0	-2986.524009
3.5	-2986.539303	7.6	-2986.526576	19.0	-2986.524058	70.0	-2986.524009
3.6	-2986.540546	7.8	-2986.526267	20.0	-2986.524049	72.0	-2986.524009
3.7	-2986.541461	8.0	-2986.526004	21.0	-2986.524041	74.0	-2986.524009
3.8	-2986.542092	8.2	-2986.525780	22.0	-2986.524036	76.0	-2986.524009
3.9	-2986.542478	8.4	-2986.525588	23.0	-2986.524031	78.0	-2986.524008
4.0	-2986.542655	8.6	-2986.525423	24.0	-2986.524028	90.0	-2986.524009
4.1	-2986.542654	8.8	-2986.525281	25.0	-2986.524025	92.0	-2986.524009
4.2	-2986.542502	9.0	-2986.525157	26.0	-2986.524022	94.0	-2986.524008
4.3	-2986.542223	9.2	-2986.525049	27.0	-2986.524020	96.0	-2986.524008
4.4	-2986.541838	9.4	-2986.524954	29.0	-2986.524017	98.0	-2986.524008
4.5	-2986.541368	9.6	-2986.524871	30.0	-2986.524016	100.0	-2986.524008
4.6	-2986.540829	9.8	-2986.524797	31.0	-2986.524015	150.0	-2986.524008
4.7	-2986.540236	10.0	-2986.524731	33.0	-2986.524014	200.0	-2986.524008
4.8	-2986.539603	10.2	-2986.524672	34.0	-2986.524013		
4.9	-2986.538940	10.4	-2986.524619	35.0	-2986.524013		
5.0	-2986.538259	10.6	-2986.524572	36.0	-2986.524012		

Tabela S13: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse dla stanu $2^2\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.4	-2986.046933	5.1	-2986.477763	10.8	-2986.479894	37.0	-2986.478721
1.8	-2986.307783	5.2	-2986.478759	11.0	-2986.479797	38.0	-2986.478721
1.9	-2986.334397	5.3	-2986.479667	11.2	-2986.479710	39.0	-2986.478720
2.0	-2986.354307	5.4	-2986.480490	11.4	-2986.479632	40.0	-2986.478719
2.1	-2986.369444	5.5	-2986.481230	11.6	-2986.479562	42.0	-2986.478718
2.2	-2986.381202	5.6	-2986.481891	11.8	-2986.479499	44.0	-2986.478718
2.3	-2986.390622	5.7	-2986.482476	12.0	-2986.479441	46.0	-2986.478717
2.4	-2986.398434	5.8	-2986.482986	12.2	-2986.479389	48.0	-2986.478717
2.6	-2986.411037	5.9	-2986.483427	12.4	-2986.479342	50.0	-2986.478716
2.7	-2986.416363	6.0	-2986.483801	12.6	-2986.479299	52.0	-2986.478716
2.8	-2986.421242	6.2	-2986.484364	12.8	-2986.479259	54.0	-2986.478716
2.9	-2986.425756	6.4	-2986.484705	13.0	-2986.479223	56.0	-2986.478715
3.0	-2986.429958	6.6	-2986.484856	14.0	-2986.479083	58.0	-2986.478715
3.1	-2986.433884	6.8	-2986.484852	15.0	-2986.478989	60.0	-2986.478715
3.2	-2986.437563	7.0	-2986.484722	16.0	-2986.478924	62.0	-2986.478715
3.3	-2986.441016	7.2	-2986.484497	17.0	-2986.478877	66.0	-2986.478715
3.4	-2986.444265	7.4	-2986.484204	18.0	-2986.478843	68.0	-2986.478715
3.5	-2986.447325	7.6	-2986.483866	19.0	-2986.478817	70.0	-2986.478715
3.6	-2986.450212	7.8	-2986.483504	20.0	-2986.478797	72.0	-2986.478714
3.7	-2986.452937	8.0	-2986.483133	21.0	-2986.478782	74.0	-2986.478715
3.8	-2986.455509	8.2	-2986.482767	22.0	-2986.478771	76.0	-2986.478714
3.9	-2986.457937	8.4	-2986.482413	23.0	-2986.478761	78.0	-2986.478714
4.0	-2986.460228	8.6	-2986.482078	24.0	-2986.478754	90.0	-2986.478714
4.1	-2986.462387	8.8	-2986.481767	25.0	-2986.478748	92.0	-2986.478714
4.2	-2986.464419	9.0	-2986.481481	26.0	-2986.478743	94.0	-2986.478714
4.3	-2986.466331	9.2	-2986.481219	27.0	-2986.478739	96.0	-2986.478714
4.4	-2986.468126	9.4	-2986.480983	29.0	-2986.478733	98.0	-2986.478714
4.5	-2986.469809	9.6	-2986.480771	30.0	-2986.478730	100.0	-2986.478714
4.6	-2986.471384	9.8	-2986.480580	31.0	-2986.478728	150.0	-2986.478714
4.7	-2986.472856	10.0	-2986.480410	33.0	-2986.478725	200.0	-2986.478714
4.8	-2986.474226	10.2	-2986.480258	34.0	-2986.478724		
4.9	-2986.475499	10.4	-2986.480123	35.0	-2986.478723		
5.0	-2986.476678	10.6	-2986.480002	36.0	-2986.478722		

Tabela S14: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse dla stanu $3^2\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
2.2	-2986.331629	5.4	-2986.444115	11.0	-2986.455854	36.0	-2986.453775
2.3	-2986.345355	5.5	-2986.445067	11.2	-2986.455728	37.0	-2986.453772
2.4	-2986.357016	5.6	-2986.445973	11.4	-2986.455609	38.0	-2986.453769
2.6	-2986.374889	5.7	-2986.446835	11.6	-2986.455497	39.0	-2986.453766
2.7	-2986.381727	5.8	-2986.447653	11.8	-2986.455392	40.0	-2986.453763
2.8	-2986.387547	5.9	-2986.448430	12.0	-2986.455294	42.0	-2986.453759
2.9	-2986.392567	6.0	-2986.449166	12.2	-2986.455204	44.0	-2986.453756
3.0	-2986.396960	6.2	-2986.450520	12.4	-2986.455119	46.0	-2986.453753
3.1	-2986.400858	6.4	-2986.451723	12.6	-2986.455040	48.0	-2986.453750
3.2	-2986.404364	6.6	-2986.452781	12.8	-2986.454968	50.0	-2986.453748
3.3	-2986.407557	6.8	-2986.453703	13.0	-2986.454900	52.0	-2986.453746
3.4	-2986.410496	7.0	-2986.454495	14.0	-2986.454628	54.0	-2986.453745
3.5	-2986.413225	7.2	-2986.455165	15.0	-2986.454436	56.0	-2986.453744
3.6	-2986.415775	7.4	-2986.455721	16.0	-2986.454297	58.0	-2986.453743
3.7	-2986.418169	7.6	-2986.456172	17.0	-2986.454193	60.0	-2986.453742
3.8	-2986.420426	7.8	-2986.456526	18.0	-2986.454114	62.0	-2986.453741
3.9	-2986.422556	8.0	-2986.456791	19.0	-2986.454052	66.0	-2986.453739
4.0	-2986.424571	8.2	-2986.456978	20.0	-2986.454003	68.0	-2986.453739
4.1	-2986.426477	8.4	-2986.457094	21.0	-2986.453963	70.0	-2986.453739
4.2	-2986.428283	8.6	-2986.457151	22.0	-2986.453932	72.0	-2986.453738
4.3	-2986.429994	8.8	-2986.457156	23.0	-2986.453905	74.0	-2986.453738
4.4	-2986.431617	9.0	-2986.457118	24.0	-2986.453883	76.0	-2986.453737
4.5	-2986.433158	9.2	-2986.457045	25.0	-2986.453865	78.0	-2986.453737
4.6	-2986.434623	9.4	-2986.456947	26.0	-2986.453850	90.0	-2986.453736
4.7	-2986.436017	9.6	-2986.456828	27.0	-2986.453837	92.0	-2986.453736
4.8	-2986.437345	9.8	-2986.456696	29.0	-2986.453816	94.0	-2986.453735
4.9	-2986.438611	10.0	-2986.456556	30.0	-2986.453807	96.0	-2986.453735
5.0	-2986.439818	10.2	-2986.456412	31.0	-2986.453800	98.0	-2986.453735
5.1	-2986.440970	10.4	-2986.456268	33.0	-2986.453788	100.0	-2986.453735
5.2	-2986.442069	10.6	-2986.456125	34.0	-2986.453783	150.0	-2986.453733
5.3	-2986.443116	10.8	-2986.455987	35.0	-2986.453779	200.0	-2986.453733

Tabela S15: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse dla stanu $4^2\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
2.2	-2986.308556	5.4	-2986.393003	11.0	-2986.427766	36.0	-2986.421591
2.3	-2986.319477	5.5	-2986.394527	11.2	-2986.427590	37.0	-2986.421582
2.4	-2986.327504	5.6	-2986.396129	11.4	-2986.427391	38.0	-2986.421574
2.6	-2986.338787	5.7	-2986.397778	11.6	-2986.427174	39.0	-2986.421567
2.7	-2986.343064	5.8	-2986.399444	11.8	-2986.426944	40.0	-2986.421560
2.8	-2986.346798	5.9	-2986.401099	12.0	-2986.426706	42.0	-2986.421550
2.9	-2986.350142	6.0	-2986.402722	12.2	-2986.426465	44.0	-2986.421541
3.0	-2986.353197	6.2	-2986.405822	12.4	-2986.426222	46.0	-2986.421533
3.1	-2986.356026	6.4	-2986.408679	12.6	-2986.425981	48.0	-2986.421527
3.2	-2986.358671	6.6	-2986.411275	12.8	-2986.425745	50.0	-2986.421522
3.3	-2986.361157	6.8	-2986.413614	13.0	-2986.425516	52.0	-2986.421518
3.4	-2986.363503	7.0	-2986.415710	14.0	-2986.424515	54.0	-2986.421514
3.5	-2986.365717	7.2	-2986.417581	15.0	-2986.423779	56.0	-2986.421511
3.6	-2986.367808	7.4	-2986.419244	16.0	-2986.423259	58.0	-2986.421509
3.7	-2986.369782	7.6	-2986.420718	17.0	-2986.422890	60.0	-2986.421506
3.8	-2986.371643	7.8	-2986.422018	18.0	-2986.422620	62.0	-2986.421505
3.9	-2986.373397	8.0	-2986.423158	19.0	-2986.422416	66.0	-2986.421501
4.0	-2986.375049	8.2	-2986.424153	20.0	-2986.422259	68.0	-2986.421500
4.1	-2986.376606	8.4	-2986.425011	21.0	-2986.422136	70.0	-2986.421499
4.2	-2986.378075	8.6	-2986.425744	22.0	-2986.422038	72.0	-2986.421498
4.3	-2986.379464	8.8	-2986.426362	23.0	-2986.421959	74.0	-2986.421497
4.4	-2986.380781	9.0	-2986.426873	24.0	-2986.421895	76.0	-2986.421496
4.5	-2986.382035	9.2	-2986.427284	25.0	-2986.421841	78.0	-2986.421495
4.6	-2986.383239	9.4	-2986.427604	26.0	-2986.421797	90.0	-2986.421492
4.7	-2986.384403	9.6	-2986.427841	27.0	-2986.421759	92.0	-2986.421492
4.8	-2986.385542	9.8	-2986.428001	29.0	-2986.421701	94.0	-2986.421491
4.9	-2986.386673	10.0	-2986.428093	30.0	-2986.421678	96.0	-2986.421491
5.0	-2986.387818	10.2	-2986.428123	31.0	-2986.421658	98.0	-2986.421491
5.1	-2986.388999	10.4	-2986.428099	33.0	-2986.421626	100.0	-2986.421490
5.2	-2986.390244	10.6	-2986.428027	34.0	-2986.421613	150.0	-2986.421486
5.3	-2986.391574	10.8	-2986.427914	35.0	-2986.421601	200.0	-2986.421486

Tabela S16: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse dla stanu $5^2\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
2.2	-2986.262731	5.4	-2986.381601	11.0	-2986.402941	36.0	-2986.400467
2.3	-2986.272158	5.5	-2986.383086	11.2	-2986.403400	37.0	-2986.400462
2.4	-2986.279965	5.6	-2986.384335	11.4	-2986.403806	38.0	-2986.400458
2.6	-2986.292559	5.7	-2986.385381	11.6	-2986.404159	39.0	-2986.400454
2.7	-2986.297891	5.8	-2986.386258	11.8	-2986.404459	40.0	-2986.400451
2.8	-2986.302794	5.9	-2986.386998	12.0	-2986.404707	42.0	-2986.400446
2.9	-2986.307359	6.0	-2986.387628	12.2	-2986.404905	44.0	-2986.400442
3.0	-2986.311650	6.2	-2986.388638	12.4	-2986.405052	46.0	-2986.400439
3.1	-2986.315709	6.4	-2986.389402	12.6	-2986.405153	48.0	-2986.400437
3.2	-2986.319570	6.6	-2986.389993	12.8	-2986.405209	50.0	-2986.400435
3.3	-2986.323255	6.8	-2986.390460	13.0	-2986.405223	52.0	-2986.400433
3.4	-2986.326783	7.0	-2986.390842	14.0	-2986.404770	54.0	-2986.400431
3.5	-2986.330167	7.2	-2986.391169	15.0	-2986.403798	56.0	-2986.400430
3.6	-2986.333421	7.4	-2986.391473	16.0	-2986.402773	58.0	-2986.400429
3.7	-2986.336558	7.6	-2986.391784	17.0	-2986.401979	60.0	-2986.400429
3.8	-2986.339592	7.8	-2986.392130	18.0	-2986.401465	62.0	-2986.400428
3.9	-2986.342539	8.0	-2986.392541	19.0	-2986.401155	66.0	-2986.400427
4.0	-2986.345417	8.2	-2986.393042	20.0	-2986.400967	68.0	-2986.400426
4.1	-2986.348245	8.4	-2986.393641	21.0	-2986.400846	70.0	-2986.400426
4.2	-2986.351045	8.6	-2986.394333	22.0	-2986.400763	72.0	-2986.400426
4.3	-2986.353838	8.8	-2986.395094	23.0	-2986.400702	74.0	-2986.400425
4.4	-2986.356639	9.0	-2986.395898	24.0	-2986.400655	76.0	-2986.400425
4.5	-2986.359456	9.2	-2986.396721	25.0	-2986.400618	78.0	-2986.400425
4.6	-2986.362285	9.4	-2986.397543	26.0	-2986.400589	90.0	-2986.400424
4.7	-2986.365108	9.6	-2986.398350	27.0	-2986.400565	92.0	-2986.400424
4.8	-2986.367895	9.8	-2986.399132	29.0	-2986.400529	94.0	-2986.400424
4.9	-2986.370607	10.0	-2986.399879	30.0	-2986.400515	96.0	-2986.400424
5.0	-2986.373201	10.2	-2986.400587	31.0	-2986.400503	98.0	-2986.400424
5.1	-2986.375634	10.4	-2986.401249	33.0	-2986.400485	100.0	-2986.400424
5.2	-2986.377865	10.6	-2986.401864	34.0	-2986.400478	150.0	-2986.400423
5.3	-2986.379861	10.8	-2986.402428	35.0	-2986.400472	200.0	-2986.400423

Tabela S17: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse dla stanu $6^2\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
2.2	-2986.239903	5.4	-2986.364749	11.0	-2986.390411	36.0	-2986.390321
2.3	-2986.250047	5.5	-2986.366166	11.2	-2986.390487	37.0	-2986.390314
2.4	-2986.258570	5.6	-2986.367510	11.4	-2986.390572	38.0	-2986.390307
2.6	-2986.272537	5.7	-2986.368788	11.6	-2986.390665	39.0	-2986.390301
2.7	-2986.278519	5.8	-2986.370006	11.8	-2986.390768	40.0	-2986.390296
2.8	-2986.284047	5.9	-2986.371169	12.0	-2986.390879	42.0	-2986.390287
2.9	-2986.289211	6.0	-2986.372280	12.2	-2986.391000	44.0	-2986.390280
3.0	-2986.294073	6.2	-2986.374362	12.4	-2986.391128	46.0	-2986.390274
3.1	-2986.298675	6.4	-2986.376277	12.6	-2986.391261	48.0	-2986.390270
3.2	-2986.303048	6.6	-2986.378044	12.8	-2986.391397	50.0	-2986.390266
3.3	-2986.307217	6.8	-2986.379678	13.0	-2986.391533	52.0	-2986.390262
3.4	-2986.311204	7.0	-2986.381189	14.0	-2986.392138	54.0	-2986.390259
3.5	-2986.315028	7.2	-2986.382584	15.0	-2986.392464	56.0	-2986.390257
3.6	-2986.318709	7.4	-2986.383867	16.0	-2986.392445	58.0	-2986.390255
3.7	-2986.322265	7.6	-2986.385035	17.0	-2986.392173	60.0	-2986.390253
3.8	-2986.325710	7.8	-2986.386078	18.0	-2986.391808	62.0	-2986.390252
3.9	-2986.329057	8.0	-2986.386984	19.0	-2986.391471	66.0	-2986.390249
4.0	-2986.332313	8.2	-2986.387741	20.0	-2986.391202	68.0	-2986.390248
4.1	-2986.335481	8.4	-2986.388345	21.0	-2986.390998	70.0	-2986.390247
4.2	-2986.338555	8.6	-2986.388810	22.0	-2986.390846	72.0	-2986.390246
4.3	-2986.341522	8.8	-2986.389160	23.0	-2986.390732	74.0	-2986.390246
4.4	-2986.344363	9.0	-2986.389422	24.0	-2986.390646	76.0	-2986.390245
4.5	-2986.347062	9.2	-2986.389620	25.0	-2986.390579	78.0	-2986.390244
4.6	-2986.349603	9.4	-2986.389772	26.0	-2986.390526	90.0	-2986.390242
4.7	-2986.351980	9.6	-2986.389892	27.0	-2986.390485	92.0	-2986.390242
4.8	-2986.354195	9.8	-2986.389989	29.0	-2986.390423	94.0	-2986.390242
4.9	-2986.356259	10.0	-2986.390071	30.0	-2986.390400	96.0	-2986.390241
5.0	-2986.358182	10.2	-2986.390143	31.0	-2986.390382	98.0	-2986.390241
5.1	-2986.359980	10.4	-2986.390210	33.0	-2986.390352	100.0	-2986.390241
5.2	-2986.361666	10.6	-2986.390275	34.0	-2986.390340	150.0	-2986.390238
5.3	-2986.363252	10.8	-2986.390341	35.0	-2986.390330	200.0	-2986.390238

Tabela S18: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse dla stanu $7^2\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
2.2	-2986.219612	5.4	-2986.342797	11.2	-2986.385684	39.0	-2986.387948
2.3	-2986.229476	5.5	-2986.344431	11.4	-2986.386079	40.0	-2986.387941
2.4	-2986.237642	5.6	-2986.346017	11.6	-2986.386434	42.0	-2986.387929
2.6	-2986.253383	5.7	-2986.347549	11.8	-2986.386751	44.0	-2986.387919
2.7	-2986.260071	5.8	-2986.349027	12.0	-2986.387032	46.0	-2986.387912
2.8	-2986.266158	5.9	-2986.350451	12.2	-2986.387281	48.0	-2986.387905
2.9	-2986.271756	6.0	-2986.351823	12.4	-2986.387498	50.0	-2986.387900
3.0	-2986.276942	6.2	-2986.354422	12.6	-2986.387688	52.0	-2986.387896
3.1	-2986.281775	6.4	-2986.356844	12.8	-2986.387853	54.0	-2986.387893
3.2	-2986.286296	6.6	-2986.359111	13.0	-2986.387996	56.0	-2986.387890
3.3	-2986.290538	6.8	-2986.361239	14.0	-2986.388479	58.0	-2986.387887
3.4	-2986.294525	7.0	-2986.363245	15.0	-2986.388726	60.0	-2986.387885
3.5	-2986.298278	7.2	-2986.365138	16.0	-2986.388840	62.0	-2986.387884
3.6	-2986.301815	7.4	-2986.366928	17.0	-2986.388861	66.0	-2986.387881
3.7	-2986.305150	7.6	-2986.368621	18.0	-2986.388817	68.0	-2986.387880
3.8	-2986.308299	7.8	-2986.370221	19.0	-2986.388737	70.0	-2986.387879
3.9	-2986.311274	8.0	-2986.371860	21.0	-2986.388554	72.0	-2986.387878
4.0	-2986.314088	8.2	-2986.373155	22.0	-2986.388470	74.0	-2986.387877
4.1	-2986.316754	8.4	-2986.374492	23.0	-2986.388394	76.0	-2986.387877
4.2	-2986.319282	8.6	-2986.375745	24.0	-2986.388328	78.0	-2986.387876
4.3	-2986.321685	8.8	-2986.376915	25.0	-2986.388270	90.0	-2986.387874
4.4	-2986.323972	9.0	-2986.378004	27.0	-2986.388177	92.0	-2986.387874
4.5	-2986.326154	9.2	-2986.379016	29.0	-2986.388107	94.0	-2986.387873
4.6	-2986.328243	9.4	-2986.379953	30.0	-2986.388080	96.0	-2986.387873
4.7	-2986.330247	9.6	-2986.380820	31.0	-2986.388056	98.0	-2986.387873
4.8	-2986.332179	9.8	-2986.381621	33.0	-2986.388017	100.0	-2986.387873
4.9	-2986.334050	10.0	-2986.382360	34.0	-2986.388002	150.0	-2986.387871
5.0	-2986.335872	10.2	-2986.383040	35.0	-2986.387988	200.0	-2986.387871
5.1	-2986.337654	10.4	-2986.383666	36.0	-2986.387976		
5.2	-2986.339402	10.6	-2986.384241	37.0	-2986.387966		
5.3	-2986.341118	10.8	-2986.384767	38.0	-2986.387956		

Tabela S19: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse dla stanu $1^2\Pi$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.4	-2985.917588	5.3	-2986.455484	11.0	-2986.453462	37.0	-2986.453719
1.8	-2986.355846	5.4	-2986.455384	11.2	-2986.453469	38.0	-2986.453720
1.9	-2986.379324	5.5	-2986.455279	11.4	-2986.453477	39.0	-2986.453721
2.0	-2986.396239	5.6	-2986.455170	11.6	-2986.453485	40.0	-2986.453722
2.2	-2986.417653	5.7	-2986.455059	11.8	-2986.453492	42.0	-2986.453723
2.4	-2986.429765	5.8	-2986.454947	12.0	-2986.453500	44.0	-2986.453724
2.6	-2986.437288	5.9	-2986.454836	12.2	-2986.453507	46.0	-2986.453725
2.7	-2986.440066	6.0	-2986.454726	12.4	-2986.453513	48.0	-2986.453726
2.8	-2986.442406	6.2	-2986.454517	12.6	-2986.453520	50.0	-2986.453727
2.9	-2986.444408	6.4	-2986.454324	12.8	-2986.453527	52.0	-2986.453728
3.0	-2986.446142	6.6	-2986.454151	13.0	-2986.453533	54.0	-2986.453728
3.1	-2986.447654	6.8	-2986.453999	14.0	-2986.453561	56.0	-2986.453729
3.2	-2986.448977	7.0	-2986.453870	15.0	-2986.453585	58.0	-2986.453729
3.3	-2986.450135	7.2	-2986.453761	16.0	-2986.453605	60.0	-2986.453729
3.4	-2986.451146	7.4	-2986.453671	17.0	-2986.453622	62.0	-2986.453730
3.5	-2986.452022	7.6	-2986.453599	18.0	-2986.453637	66.0	-2986.453730
3.6	-2986.452778	7.8	-2986.453543	19.0	-2986.453649	68.0	-2986.453730
3.7	-2986.453423	8.0	-2986.453499	20.0	-2986.453659	70.0	-2986.453731
3.8	-2986.453968	8.2	-2986.453466	21.0	-2986.453668	72.0	-2986.453731
3.9	-2986.454423	8.4	-2986.453442	22.0	-2986.453675	74.0	-2986.453731
4.0	-2986.454798	8.6	-2986.453426	23.0	-2986.453681	76.0	-2986.453731
4.1	-2986.455100	8.8	-2986.453416	24.0	-2986.453687	78.0	-2986.453731
4.2	-2986.455338	9.0	-2986.453411	25.0	-2986.453692	90.0	-2986.453732
4.3	-2986.455520	9.2	-2986.453409	26.0	-2986.453696	92.0	-2986.453732
4.4	-2986.455652	9.4	-2986.453410	27.0	-2986.453700	94.0	-2986.453732
4.5	-2986.455742	9.6	-2986.453413	29.0	-2986.453705	96.0	-2986.453732
4.7	-2986.455813	9.8	-2986.453418	30.0	-2986.453708	98.0	-2986.453732
4.8	-2986.455805	10.0	-2986.453424	31.0	-2986.453710	100.0	-2986.453732
4.9	-2986.455774	10.2	-2986.453431	33.0	-2986.453714	150.0	-2986.453733
5.0	-2986.455723	10.4	-2986.453438	34.0	-2986.453715	200.0	-2986.453733
5.1	-2986.455656	10.6	-2986.453446	35.0	-2986.453717		
5.2	-2986.455575	10.8	-2986.453454	36.0	-2986.453718		

Tabela S20: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse dla stanu $2^2\Pi$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.8	-2986.259161	5.4	-2986.411833	11.2	-2986.421884	38.0	-2986.421467
1.9	-2986.282891	5.5	-2986.412897	11.4	-2986.421836	39.0	-2986.421468
2.0	-2986.300024	5.6	-2986.413881	11.6	-2986.421792	40.0	-2986.421469
2.2	-2986.321766	5.7	-2986.414789	11.8	-2986.421752	42.0	-2986.421471
2.4	-2986.334326	5.8	-2986.415626	12.0	-2986.421716	44.0	-2986.421473
2.6	-2986.342793	5.9	-2986.416394	12.2	-2986.421684	46.0	-2986.421474
2.7	-2986.346305	6.0	-2986.417098	12.4	-2986.421655	48.0	-2986.421475
2.8	-2986.349576	6.2	-2986.418330	12.6	-2986.421629	50.0	-2986.421476
2.9	-2986.352718	6.4	-2986.419350	12.8	-2986.421606	52.0	-2986.421477
3.0	-2986.355803	6.6	-2986.420184	13.0	-2986.421585	54.0	-2986.421478
3.1	-2986.358878	6.8	-2986.420857	14.0	-2986.421511	56.0	-2986.421479
3.2	-2986.361968	7.0	-2986.421391	15.0	-2986.421470	58.0	-2986.421480
3.3	-2986.365080	7.2	-2986.421807	16.0	-2986.421447	60.0	-2986.421480
3.4	-2986.368205	7.4	-2986.422123	17.0	-2986.421435	62.0	-2986.421481
3.5	-2986.371326	7.6	-2986.422356	18.0	-2986.421429	66.0	-2986.421481
3.6	-2986.374417	7.8	-2986.422519	19.0	-2986.421426	68.0	-2986.421482
3.7	-2986.377454	8.0	-2986.422624	20.0	-2986.421427	70.0	-2986.421482
3.8	-2986.380412	8.2	-2986.422683	21.0	-2986.421428	72.0	-2986.421482
3.9	-2986.383274	8.4	-2986.422704	22.0	-2986.421431	74.0	-2986.421483
4.0	-2986.386025	8.6	-2986.422696	23.0	-2986.421434	76.0	-2986.421483
4.1	-2986.388654	8.8	-2986.422665	24.0	-2986.421437	78.0	-2986.421483
4.2	-2986.391157	9.0	-2986.422617	25.0	-2986.421440	90.0	-2986.421484
4.3	-2986.393531	9.2	-2986.422557	26.0	-2986.421443	92.0	-2986.421485
4.4	-2986.395775	9.4	-2986.422489	27.0	-2986.421445	94.0	-2986.421485
4.5	-2986.397892	9.6	-2986.422416	29.0	-2986.421451	96.0	-2986.421485
4.7	-2986.401755	9.8	-2986.422341	30.0	-2986.421453	98.0	-2986.421485
4.8	-2986.403509	10.0	-2986.422267	31.0	-2986.390297	100.0	-2986.421485
4.9	-2986.405151	10.2	-2986.422194	33.0	-2986.421459	150.0	-2986.421486
5.0	-2986.406684	10.4	-2986.422123	34.0	-2986.421461	200.0	-2986.421486
5.1	-2986.408114	10.6	-2986.422057	35.0	-2986.421463		
5.2	-2986.409446	10.8	-2986.421995	36.0	-2986.421464		
5.3	-2986.410684	11.0	-2986.421937	37.0	-2986.421465		

Tabela S21: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse dla stanu $3^2\Pi$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.8	-2986.184573	5.3	-2986.376048	10.6	-2986.394062	37.0	-2986.390272
1.9	-2986.212715	5.4	-2986.376933	10.8	-2986.393900	38.0	-2986.390270
2.0	-2986.234261	5.5	-2986.377782	11.0	-2986.393712	39.0	-2986.390267
2.2	-2986.264809	5.6	-2986.378598	11.2	-2986.393504	40.0	-2986.390265
2.4	-2986.285886	5.7	-2986.379384	11.4	-2986.393284	42.0	-2986.390261
2.6	-2986.302125	5.8	-2986.380140	11.6	-2986.393056	44.0	-2986.390258
2.8	-2986.315477	5.9	-2986.380870	11.8	-2986.392827	46.0	-2986.390255
2.9	-2986.321328	6.0	-2986.381573	12.0	-2986.392601	48.0	-2986.390253
3.0	-2986.326691	6.2	-2986.382909	12.2	-2986.392384	50.0	-2986.390251
3.1	-2986.331589	6.4	-2986.384157	12.4	-2986.392178	52.0	-2986.390250
3.2	-2986.336043	6.6	-2986.385325	12.6	-2986.391987	54.0	-2986.390248
3.3	-2986.340074	6.8	-2986.386417	12.8	-2986.391812	56.0	-2986.390247
3.4	-2986.343709	7.0	-2986.387436	13.0	-2986.391653	58.0	-2986.390246
3.5	-2986.346980	7.2	-2986.388383	14.0	-2986.391096	60.0	-2986.390245
3.6	-2986.349928	7.4	-2986.389261	15.0	-2986.390821	62.0	-2986.390245
3.7	-2986.352588	7.6	-2986.390068	16.0	-2986.390681	66.0	-2986.390243
3.8	-2986.355000	7.8	-2986.390804	17.0	-2986.390598	68.0	-2986.390243
3.9	-2986.357198	8.0	-2986.391469	18.0	-2986.390540	70.0	-2986.390243
4.0	-2986.359210	8.2	-2986.392063	19.0	-2986.390495	72.0	-2986.390242
4.1	-2986.361062	8.4	-2986.392585	20.0	-2986.390459	74.0	-2986.390242
4.2	-2986.362776	8.6	-2986.393036	22.0	-2986.390405	76.0	-2986.390241
4.3	-2986.364369	8.8	-2986.393416	23.0	-2986.390384	78.0	-2986.390241
4.4	-2986.365857	9.0	-2986.393727	24.0	-2986.390366	90.0	-2986.390240
4.5	-2986.367251	9.2	-2986.393971	26.0	-2986.390339	92.0	-2986.390240
4.7	-2986.369803	9.4	-2986.394149	29.0	-2986.390310	94.0	-2986.390240
4.8	-2986.370976	9.6	-2986.394266	30.0	-2986.390303	96.0	-2986.390239
4.9	-2986.372089	9.8	-2986.394324	33.0	-2986.390287	98.0	-2986.390239
5.0	-2986.373149	10.0	-2986.394327	34.0	-2986.390282	100.0	-2986.390239
5.1	-2986.374159	10.2	-2986.394281	35.0	-2986.390279	150.0	-2986.390238
5.2	-2986.375124	10.4	-2986.394191	36.0	-2986.390275	200.0	-2986.390238

Tabela S22: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $LiRb^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(1,0) DK3/Sapporo-DKH3-QZP-2012-diffuse dla stanu $1^2\Delta$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
2.2	-2986.328023	5.4	-2986.382932	11.0	-2986.388703	36.0	-2986.390177
2.3	-2986.334616	5.5	-2986.383327	11.2	-2986.388764	37.0	-2986.390182
2.4	-2986.339719	5.6	-2986.383694	11.4	-2986.388823	38.0	-2986.390186
2.6	-2986.347241	5.7	-2986.384035	11.6	-2986.388880	39.0	-2986.390189
2.7	-2986.350196	5.8	-2986.384352	11.8	-2986.388934	40.0	-2986.390193
2.8	-2986.352823	5.9	-2986.384647	12.0	-2986.388986	42.0	-2986.390199
2.9	-2986.355211	6.0	-2986.384920	12.2	-2986.389036	44.0	-2986.390204
3.0	-2986.357416	6.2	-2986.385407	12.4	-2986.389083	46.0	-2986.390208
3.1	-2986.359472	6.4	-2986.385824	12.6	-2986.389129	48.0	-2986.390211
3.2	-2986.361400	6.6	-2986.386179	12.8	-2986.389172	50.0	-2986.390214
3.3	-2986.363213	6.8	-2986.386481	13.0	-2986.389213	52.0	-2986.390217
3.4	-2986.364917	7.0	-2986.386736	14.0	-2986.389393	54.0	-2986.390219
3.5	-2986.366517	7.2	-2986.386952	15.0	-2986.389535	56.0	-2986.390221
3.6	-2986.368018	7.4	-2986.387135	16.0	-2986.389647	58.0	-2986.390222
3.7	-2986.369424	7.6	-2986.387292	17.0	-2986.389737	60.0	-2986.390224
3.8	-2986.370738	7.8	-2986.387427	18.0	-2986.389809	62.0	-2986.390225
3.9	-2986.371965	8.0	-2986.387545	19.0	-2986.389869	66.0	-2986.390227
4.0	-2986.373110	8.2	-2986.387651	20.0	-2986.389917	68.0	-2986.390228
4.1	-2986.374178	8.4	-2986.387746	21.0	-2986.389958	70.0	-2986.390229
4.2	-2986.375173	8.6	-2986.387835	22.0	-2986.389992	72.0	-2986.390229
4.3	-2986.376100	8.8	-2986.387919	23.0	-2986.390021	74.0	-2986.390230
4.4	-2986.376963	9.0	-2986.387999	24.0	-2986.390045	76.0	-2986.390231
4.5	-2986.377767	9.2	-2986.388077	25.0	-2986.390066	78.0	-2986.390231
4.6	-2986.378517	9.4	-2986.388152	26.0	-2986.390084	90.0	-2986.390234
4.7	-2986.379215	9.6	-2986.388226	27.0	-2986.390100	92.0	-2986.390234
4.8	-2986.379866	9.8	-2986.388299	29.0	-2986.390125	94.0	-2986.390234
4.9	-2986.380472	10.0	-2986.388370	30.0	-2986.390135	96.0	-2986.390234
5.0	-2986.381036	10.2	-2986.388440	31.0	-2986.390145	98.0	-2986.390234
5.1	-2986.381562	10.4	-2986.388509	33.0	-2986.390160	100.0	-2986.390235
5.2	-2986.382052	10.6	-2986.388576	34.0	-2986.390166	150.0	-2986.390238
5.3	-2986.382508	10.8	-2986.388640	35.0	-2986.390172	200.0	-2986.390238

Tabela S23: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $X^1\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.8	-362.422403	6.6	-362.536919	11.4	-362.535323	16.2	-362.535206
2.0	-362.472559	6.8	-362.536691	11.6	-362.535313	16.4	-362.535205
2.2	-362.506767	7.0	-362.536499	11.8	-362.535303	16.6	-362.535203
2.4	-362.529113	7.2	-362.536316	12.0	-362.535294	16.8	-362.535202
2.6	-362.542828	7.4	-362.536178	12.2	-362.535286	17.0	-362.535200
2.8	-362.550542	7.6	-362.536061	12.4	-362.535278	17.2	-362.535199
3.0	-362.554261	7.8	-362.535962	12.6	-362.535272	17.4	-362.535198
3.2	-362.555404	8.0	-362.535876	12.8	-362.535260	17.6	-362.535196
3.4	-362.554969	8.2	-362.535802	13.0	-362.535254	17.8	-362.535195
3.6	-362.553624	8.4	-362.535738	13.2	-362.535249	18.0	-362.535195
3.8	-362.551828	8.6	-362.535682	13.4	-362.535245	18.2	-362.535194
4.0	-362.549848	8.8	-362.535634	13.6	-362.535240	18.4	-362.535193
4.2	-362.547875	9.0	-362.535588	13.8	-362.535236	18.6	-362.535192
4.4	-362.546024	9.2	-362.535550	14.0	-362.535233	18.8	-362.535188
4.6	-362.544357	9.4	-362.535516	14.2	-362.535230	19.0	-362.535186
4.8	-362.542898	9.6	-362.535486	14.4	-362.535227	19.2	-362.535185
5.0	-362.541651	9.8	-362.535460	14.6	-362.535224	19.4	-362.535184
5.2	-362.540600	10.0	-362.535436	14.8	-362.535221	19.6	-362.535183
5.4	-362.539726	10.2	-362.535415	15.0	-362.535218	19.8	-362.535182
5.6	-362.539005	10.4	-362.535396	15.2	-362.535216	20.0	-362.535182
5.8	-362.538412	10.6	-362.535378	15.4	-362.535214	200.0	-362.535164
6.0	-362.537925	10.8	-362.535362	15.6	-362.535212	500.0	-362.535164
6.2	-362.537524	11.0	-362.535348	15.8	-362.535210		
6.4	-362.537194	11.2	-362.535335	16.0	-362.535208		

Tabela S24: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $2^1\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.8	-362.243953	6.6	-362.446239	11.4	-362.442560	16.2	-362.442233
2.0	-362.296724	6.8	-362.445904	11.6	-362.442529	16.4	-362.442228
2.2	-362.335031	7.0	-362.445569	11.8	-362.442502	16.6	-362.442224
2.4	-362.362301	7.2	-362.445246	12.0	-362.442476	16.8	-362.442219
2.6	-362.381177	7.4	-362.444940	12.2	-362.442453	17.0	-362.442215
2.8	-362.394104	7.6	-362.444658	12.4	-362.442432	17.2	-362.442212
3.0	-362.403222	7.8	-362.444401	12.6	-362.442413	17.4	-362.442208
3.2	-362.410207	8.0	-362.444169	12.8	-362.442395	17.6	-362.442205
3.4	-362.416174	8.2	-362.443962	13.0	-362.442379	17.8	-362.442201
3.6	-362.421655	8.4	-362.443778	13.2	-362.442364	18.0	-362.442198
3.8	-362.426761	8.6	-362.443614	13.4	-362.442350	18.2	-362.442196
4.0	-362.431374	8.8	-362.443469	13.6	-362.442337	18.4	-362.442193
4.2	-362.435390	9.0	-362.443341	13.8	-362.442325	18.6	-362.442190
4.4	-362.438745	9.2	-362.443227	14.0	-362.442314	18.8	-362.442188
4.6	-362.441436	9.4	-362.443126	14.2	-362.442304	19.0	-362.442186
4.8	-362.443502	9.6	-362.443037	14.4	-362.442295	19.2	-362.442184
5.0	-362.445009	9.8	-362.442958	14.6	-362.442286	19.4	-362.442182
5.2	-362.446040	10.0	-362.442887	14.8	-362.442277	19.6	-362.442180
5.4	-362.446679	10.2	-362.442824	15.0	-362.442270	19.8	-362.442178
5.6	-362.447008	10.4	-362.442768	15.2	-362.442263	20.0	-362.442176
5.8	-362.447102	10.6	-362.442717	15.4	-362.442256	200.0	-362.442134
6.0	-362.447024	10.8	-362.442672	15.6	-362.442250	500.0	-362.442134
6.2	-362.446828	11.0	-362.442631	15.8	-362.442244		
6.4	-362.446556	11.2	-362.442593	16.0	-362.442238		

Tabela S25: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $3^1\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.8	-362.180788	6.6	-362.388081	11.4	-362.378617	16.2	-362.376200
2.0	-362.233747	6.8	-362.388371	11.6	-362.378345	16.4	-362.376170
2.2	-362.272598	7.0	-362.388498	11.8	-362.378103	16.6	-362.376142
2.4	-362.301184	7.2	-362.388461	12.0	-362.377889	16.8	-362.376115
2.6	-362.322179	7.4	-362.388313	12.2	-362.377699	17.0	-362.376090
2.8	-362.337610	7.6	-362.388054	12.4	-362.377532	17.2	-362.376066
3.0	-362.348871	7.8	-362.387700	12.6	-362.377385	17.4	-362.376043
3.2	-362.356842	8.0	-362.387267	12.8	-362.377252	17.6	-362.376020
3.4	-362.362192	8.2	-362.386772	13.0	-362.377137	17.8	-362.375999
3.6	-362.365589	8.4	-362.386229	13.2	-362.377034	18.0	-362.375978
3.8	-362.367772	8.6	-362.385651	13.4	-362.376941	18.2	-362.375957
4.0	-362.369405	8.8	-362.385050	13.6	-362.376856	18.4	-362.375936
4.2	-362.370988	9.0	-362.384438	13.8	-362.376778	18.6	-362.375915
4.4	-362.372737	9.2	-362.383824	14.0	-362.376706	18.8	-362.375894
4.6	-362.374658	9.4	-362.383217	14.2	-362.376641	19.0	-362.375872
4.8	-362.376658	9.6	-362.382623	14.4	-362.376580	19.2	-362.375849
5.0	-362.378630	9.8	-362.382049	14.6	-362.376525	19.4	-362.375827
5.2	-362.380494	10.0	-362.381501	14.8	-362.376473	19.6	-362.375806
5.4	-362.382194	10.2	-362.380984	15.0	-362.376426	19.8	-362.375787
5.6	-362.383701	10.4	-362.380503	15.2	-362.376381	20.0	-362.375770
5.8	-362.384997	10.6	-362.380053	15.4	-362.376340	200.0	-362.375423
6.0	-362.386079	10.8	-362.379640	15.6	-362.376301	500.0	-362.375423
6.2	-362.386947	11.0	-362.379263	15.8	-362.376265		
6.4	-362.387611	11.2	-362.378923	16.0	-362.376231		

Tabela S26: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $4^1\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.8	-362.127776	6.6	-362.354786	11.4	-362.368264	16.2	-362.366488
2.0	-362.182942	6.8	-362.356235	11.6	-362.368203	16.4	-362.366449
2.2	-362.222894	7.0	-362.357596	11.8	-362.368128	16.6	-362.366412
2.4	-362.251975	7.2	-362.358870	12.0	-362.368042	16.8	-362.366377
2.6	-362.273415	7.4	-362.360042	12.2	-362.367949	17.0	-362.366343
2.8	-362.289766	7.6	-362.361121	12.4	-362.367852	17.2	-362.366312
3.0	-362.302773	7.8	-362.362108	12.6	-362.367752	17.4	-362.366282
3.2	-362.313358	8.0	-362.363006	12.8	-362.367659	17.6	-362.366254
3.4	-362.321931	8.2	-362.363819	13.0	-362.367561	17.8	-362.366228
3.6	-362.328708	8.4	-362.364550	13.2	-362.367465	18.0	-362.366203
3.8	-362.333866	8.6	-362.365204	13.4	-362.367373	18.2	-362.366179
4.0	-362.337540	8.8	-362.365783	13.6	-362.367284	18.4	-362.366156
4.2	-362.339944	9.0	-362.366291	13.8	-362.367200	18.6	-362.366134
4.4	-362.341387	9.2	-362.366735	14.0	-362.367120	18.8	-362.366114
4.6	-362.342244	9.4	-362.367117	14.2	-362.367044	19.0	-362.366094
4.8	-362.342875	9.6	-362.367439	14.4	-362.366972	19.2	-362.366076
5.0	-362.343552	9.8	-362.367704	14.6	-362.366904	19.4	-362.366058
5.2	-362.344437	10.0	-362.367918	14.8	-362.366841	19.6	-362.366041
5.4	-362.345577	10.2	-362.368082	15.0	-362.366781	19.8	-362.366025
5.6	-362.346943	10.4	-362.368196	15.2	-362.366724	20.0	-362.366010
5.8	-362.348462	10.6	-362.368274	15.4	-362.366671	200.0	-362.365568
6.0	-362.350060	10.8	-362.368316	15.6	-362.366621	500.0	-362.365568
6.2	-362.351675	11.0	-362.368325	15.8	-362.366574		
6.4	-362.353260	11.2	-362.368306	16.0	-362.366530		

Tabela S27: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $5^1\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.8	-362.097129	6.6	-362.328861	11.4	-362.340737	16.2	-362.337909
2.0	-362.148437	6.8	-362.329196	11.6	-362.340728	16.4	-362.337835
2.2	-362.188966	7.0	-362.329567	11.8	-362.340684	16.6	-362.337767
2.4	-362.220809	7.2	-362.329996	12.0	-362.340611	16.8	-362.337705
2.6	-362.245325	7.4	-362.330510	12.2	-362.340513	17.0	-362.337648
2.8	-362.263808	7.6	-362.331116	12.4	-362.340397	17.2	-362.337596
3.0	-362.277412	7.8	-362.331814	12.6	-362.340266	17.4	-362.337548
3.2	-362.287339	8.0	-362.332584	12.8	-362.340125	17.6	-362.337505
3.4	-362.294754	8.2	-362.333398	13.0	-362.339974	17.8	-362.337465
3.6	-362.300550	8.4	-362.334228	13.2	-362.339819	18.0	-362.337430
3.8	-362.305314	8.6	-362.335048	13.4	-362.339660	18.2	-362.337396
4.0	-362.309367	8.8	-362.335839	13.6	-362.339501	18.4	-362.337366
4.2	-362.312907	9.0	-362.336587	13.8	-362.339344	18.6	-362.337338
4.4	-362.316031	9.2	-362.337278	14.0	-362.339189	18.8	-362.337311
4.6	-362.318774	9.4	-362.337909	14.2	-362.339039	19.0	-362.337287
4.8	-362.321130	9.6	-362.338476	14.4	-362.338894	19.2	-362.337265
5.0	-362.323082	9.8	-362.338976	14.6	-362.338756	19.4	-362.337245
5.2	-362.324626	10.0	-362.339410	14.8	-362.338624	19.6	-362.337226
5.4	-362.325799	10.2	-362.339778	15.0	-362.338499	19.8	-362.337209
5.6	-362.326666	10.4	-362.340081	15.2	-362.338382	20.0	-362.337193
5.8	-362.327307	10.6	-362.340322	15.4	-362.338273	200.0	-362.336877
6.0	-362.327797	10.8	-362.340504	15.6	-362.338171	500.0	-362.336877
6.2	-362.328192	11.0	-362.340631	15.8	-362.338076		
6.4	-362.328536	11.2	-362.340707	16.0	-362.337989		

Tabela S28: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $6^1\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.8	-362.081024	6.6	-362.315353	11.4	-362.325811	16.2	-362.327643
2.0	-362.134383	6.8	-362.317136	11.6	-362.325979	16.4	-362.327578
2.2	-362.174060	7.0	-362.318741	11.8	-362.326157	16.6	-362.327510
2.4	-362.203867	7.2	-362.320142	12.0	-362.326343	16.8	-362.327440
2.6	-362.225753	7.4	-362.321340	12.2	-362.326530	17.0	-362.327368
2.8	-362.241614	7.6	-362.322321	12.4	-362.326714	17.2	-362.327297
3.0	-362.253137	7.8	-362.323094	12.6	-362.326891	17.4	-362.327225
3.2	-362.261653	8.0	-362.323681	12.8	-362.327064	17.6	-362.327155
3.4	-362.268158	8.2	-362.324116	13.0	-362.327220	17.8	-362.327086
3.6	-362.273360	8.4	-362.324434	13.2	-362.327361	18.0	-362.327019
3.8	-362.277759	8.6	-362.324663	13.4	-362.327487	18.2	-362.326954
4.0	-362.281643	8.8	-362.324829	13.6	-362.327596	18.4	-362.326891
4.2	-362.285195	9.0	-362.324941	13.8	-362.327688	18.6	-362.326831
4.4	-362.288487	9.2	-362.325027	14.0	-362.327762	18.8	-362.326773
4.6	-362.291541	9.4	-362.325088	14.2	-362.327819	19.0	-362.326718
4.8	-362.294378	9.6	-362.325133	14.4	-362.327860	19.2	-362.326666
5.0	-362.297042	9.8	-362.325169	14.6	-362.327885	19.4	-362.326617
5.2	-362.299588	10.0	-362.325201	14.8	-362.327894	19.6	-362.326570
5.4	-362.302060	10.2	-362.325237	15.0	-362.327890	19.8	-362.326525
5.6	-362.304479	10.4	-362.325282	15.2	-362.327872	20.0	-362.326483
5.8	-362.306845	10.6	-362.325344	15.4	-362.327844	200.0	-362.325566
6.0	-362.309137	10.8	-362.325427	15.6	-362.327805	500.0	-362.325566
6.2	-362.311333	11.0	-362.325533	15.8	-362.327757		
6.4	-362.313412	11.2	-362.325662	16.0	-362.327703		

Tabela S29: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $7^1\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.8	-362.074509	6.6	-362.304858	11.4	-362.319724	16.2	-362.319209
2.0	-362.126440	6.8	-362.306330	11.6	-362.319708	16.4	-362.319178
2.2	-362.161345	7.0	-362.307681	11.8	-362.319679	16.6	-362.319147
2.4	-362.186144	7.2	-362.308920	12.0	-362.319643	16.8	-362.319117
2.6	-362.205241	7.4	-362.310057	12.2	-362.319608	17.0	-362.319088
2.8	-362.222397	7.6	-362.311102	12.4	-362.319578	17.2	-362.319060
3.0	-362.235454	7.8	-362.312061	12.6	-362.319553	17.4	-362.319034
3.2	-362.245483	8.0	-362.312944	12.8	-362.319534	17.6	-362.319007
3.4	-362.253421	8.2	-362.313757	13.0	-362.319522	17.8	-362.318982
3.6	-362.259926	8.4	-362.314507	13.2	-362.319514	18.0	-362.318970
3.8	-362.265440	8.6	-362.315201	13.4	-362.319507	18.2	-362.318947
4.0	-362.270213	8.8	-362.315841	13.6	-362.319501	18.4	-362.318926
4.2	-362.274428	9.0	-362.316435	13.8	-362.319493	18.6	-362.318906
4.4	-362.278206	9.2	-362.316980	14.0	-362.319483	18.8	-362.318864
4.6	-362.281636	9.4	-362.317480	14.2	-362.319470	19.0	-362.318844
4.8	-362.284787	9.6	-362.317933	14.4	-362.319454	19.2	-362.318825
5.0	-362.287710	9.8	-362.318339	14.6	-362.319435	19.4	-362.318807
5.2	-362.290437	10.0	-362.318695	14.8	-362.319413	19.6	-362.318791
5.4	-362.292986	10.2	-362.319000	15.0	-362.319388	19.8	-362.318776
5.6	-362.295363	10.4	-362.319245	15.2	-362.319361	20.0	-362.318762
5.8	-362.297573	10.6	-362.319441	15.4	-362.319333	200.0	-362.318460
6.0	-362.299622	10.8	-362.319581	15.6	-362.319303	500.0	-362.318460
6.2	-362.301513	11.0	-362.319670	15.8	-362.319272		
6.4	-362.303255	11.2	-362.319714	16.0	-362.319240		

Tabela S30: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $1^3\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.8	-362.295262	6.6	-362.453193	11.4	-362.442564	16.2	-362.442233
2.0	-362.349556	6.8	-362.451747	11.6	-362.442532	16.4	-362.442228
2.2	-362.390196	7.0	-362.450433	11.8	-362.442504	16.6	-362.442224
2.4	-362.420057	7.2	-362.449246	12.0	-362.442478	16.8	-362.442219
2.6	-362.441275	7.4	-362.448193	12.2	-362.442454	17.0	-362.442215
2.8	-362.455865	7.6	-362.447266	12.4	-362.442433	17.2	-362.442212
3.0	-362.465557	7.8	-362.446459	12.6	-362.442413	17.4	-362.442208
3.2	-362.471696	8.0	-362.445766	12.8	-362.442396	17.6	-362.442205
3.4	-362.475286	8.2	-362.445179	13.0	-362.442379	17.8	-362.442201
3.6	-362.477057	8.4	-362.444690	13.2	-362.442364	18.0	-362.442198
3.8	-362.477548	8.6	-362.444286	13.4	-362.442350	18.2	-362.442196
4.0	-362.477112	8.8	-362.443957	13.6	-362.442337	18.4	-362.442193
4.2	-362.476032	9.0	-362.443690	13.8	-362.442325	18.6	-362.442190
4.4	-362.474511	9.2	-362.443474	14.0	-362.442314	18.8	-362.442188
4.6	-362.472695	9.4	-362.443300	14.2	-362.442304	19.0	-362.442186
4.8	-362.470696	9.6	-362.443158	14.4	-362.442295	19.2	-362.442184
5.0	-362.468595	9.8	-362.443042	14.6	-362.442286	19.4	-362.442182
5.2	-362.466453	10.0	-362.442945	14.8	-362.442277	19.6	-362.442180
5.4	-362.464320	10.2	-362.442864	15.0	-362.442270	19.8	-362.442178
5.6	-362.462229	10.4	-362.442795	15.2	-362.442263	20.0	-362.442176
5.8	-362.460211	10.6	-362.442735	15.4	-362.442256	200.0	-362.442134
6.0	-362.458285	10.8	-362.442684	15.6	-362.442250	500.0	-362.442134
6.2	-362.456467	11.0	-362.442639	15.8	-362.442244		
6.4	-362.454767	11.2	-362.442599	16.0	-362.442238		

Tabela S31: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $2^3\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.8	-362.186710	6.6	-362.434564	11.4	-362.437118	16.2	-362.436297
2.0	-362.244470	6.8	-362.435446	11.6	-362.437052	16.4	-362.436283
2.2	-362.285958	7.0	-362.436178	11.8	-362.436991	16.6	-362.436269
2.4	-362.315446	7.2	-362.436754	12.0	-362.436934	16.8	-362.436255
2.6	-362.336497	7.4	-362.437236	12.2	-362.436882	17.0	-362.436242
2.8	-362.351885	7.6	-362.437613	12.4	-362.436833	17.2	-362.436230
3.0	-362.363579	7.8	-362.437896	12.6	-362.436787	17.4	-362.436218
3.2	-362.372889	8.0	-362.438096	12.8	-362.436740	17.6	-362.436206
3.4	-362.380669	8.2	-362.438224	13.0	-362.436701	17.8	-362.436194
3.6	-362.387435	8.4	-362.438290	13.2	-362.436665	18.0	-362.436183
3.8	-362.393475	8.6	-362.438303	13.4	-362.436630	18.2	-362.436171
4.0	-362.398925	8.8	-362.438276	13.6	-362.436597	18.4	-362.436159
4.2	-362.403880	9.0	-362.438211	13.8	-362.436565	18.6	-362.436146
4.4	-362.408386	9.2	-362.438130	14.0	-362.436535	18.8	-362.436131
4.6	-362.412468	9.4	-362.438034	14.2	-362.436506	19.0	-362.436116
4.8	-362.416144	9.6	-362.437932	14.4	-362.436479	19.2	-362.436100
5.0	-362.419431	9.8	-362.437826	14.6	-362.436453	19.4	-362.436085
5.2	-362.422348	10.0	-362.437721	14.8	-362.436429	19.6	-362.436070
5.4	-362.424918	10.2	-362.437619	15.0	-362.436407	19.8	-362.436057
5.6	-362.427170	10.4	-362.437527	15.2	-362.436386	20.0	-362.436045
5.8	-362.429127	10.6	-362.437434	15.4	-362.436366	200.0	-362.435846
6.0	-362.430820	10.8	-362.437347	15.6	-362.436347	500.0	-362.435846
6.2	-362.432274	11.0	-362.437265	15.8	-362.436330		
6.4	-362.433515	11.2	-362.437189	16.0	-362.436313		

Tabela S32: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $3^3\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.8	-362.087149	6.6	-362.368938	11.4	-362.369424	16.2	-362.366491
2.0	-362.144366	6.8	-362.370244	11.6	-362.369144	16.4	-362.366451
2.2	-362.226138	7.0	-362.371324	11.8	-362.368885	16.6	-362.366413
2.4	-362.254148	7.2	-362.372192	12.0	-362.368647	16.8	-362.366378
2.6	-362.273881	7.4	-362.372875	12.2	-362.368430	17.0	-362.366344
2.8	-362.287675	7.6	-362.373388	12.4	-362.368232	17.2	-362.366313
3.0	-362.297374	7.8	-362.373747	12.6	-362.368052	17.4	-362.366283
3.2	-362.304372	8.0	-362.373970	12.8	-362.367894	17.6	-362.366255
3.4	-362.309716	8.2	-362.374072	13.0	-362.367745	17.8	-362.366228
3.6	-362.314196	8.4	-362.374069	13.2	-362.367608	18.0	-362.366203
3.8	-362.318461	8.6	-362.373976	13.4	-362.367484	18.2	-362.366179
4.0	-362.323020	8.8	-362.373807	13.6	-362.367371	18.4	-362.366156
4.2	-362.328064	9.0	-362.373581	13.8	-362.367267	18.6	-362.366134
4.4	-362.333320	9.2	-362.373301	14.0	-362.367172	18.8	-362.366114
4.6	-362.338446	9.4	-362.372981	14.2	-362.367084	19.0	-362.366094
4.8	-362.343245	9.6	-362.372633	14.4	-362.367003	19.2	-362.366076
5.0	-362.347633	9.8	-362.372266	14.6	-362.366928	19.4	-362.366058
5.2	-362.351590	10.0	-362.371888	14.8	-362.366859	19.6	-362.366041
5.4	-362.355126	10.2	-362.371505	15.0	-362.366795	19.8	-362.366025
5.6	-362.358264	10.4	-362.371119	15.2	-362.366735	20.0	-362.366010
5.8	-362.361032	10.6	-362.370749	15.4	-362.366679	200.0	-362.365568
6.0	-362.363457	10.8	-362.370391	15.6	-362.366627	500.0	-362.365568
6.2	-362.365568	11.0	-362.370049	15.8	-362.366579		
6.4	-362.367387	11.2	-362.369726	16.0	-362.366534		

Tabela S33: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $4^3\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.8	-362.061462	6.6	-362.334949	11.4	-362.350381	16.2	-362.348453
2.0	-362.118930	6.8	-362.336025	11.6	-362.350368	16.4	-362.348405
2.2	-362.187038	7.0	-362.337099	11.8	-362.350327	16.6	-362.348360
2.4	-362.218576	7.2	-362.338169	12.0	-362.350265	16.8	-362.348319
2.6	-362.241720	7.4	-362.339232	12.2	-362.350185	17.0	-362.348280
2.8	-362.258921	7.6	-362.340280	12.4	-362.350093	17.2	-362.348244
3.0	-362.272152	7.8	-362.341306	12.6	-362.349992	17.4	-362.348210
3.2	-362.282832	8.0	-362.342301	12.8	-362.349887	17.6	-362.348179
3.4	-362.291874	8.2	-362.343258	13.0	-362.349778	17.8	-362.348149
3.6	-362.299722	8.4	-362.344168	13.2	-362.349668	18.0	-362.348122
3.8	-362.306448	8.6	-362.345025	13.4	-362.349560	18.2	-362.348096
4.0	-362.311851	8.8	-362.345824	13.6	-362.349453	18.4	-362.348072
4.2	-362.315912	9.0	-362.346569	13.8	-362.349350	18.6	-362.348049
4.4	-362.318964	9.2	-362.347238	14.0	-362.349250	18.8	-362.348028
4.6	-362.321382	9.4	-362.347839	14.2	-362.349155	19.0	-362.348008
4.8	-362.323396	9.6	-362.348371	14.4	-362.349064	19.2	-362.347989
5.0	-362.325134	9.8	-362.348835	14.6	-362.348978	19.4	-362.347971
5.2	-362.326671	10.0	-362.349232	14.8	-362.348897	19.6	-362.347954
5.4	-362.328057	10.2	-362.349563	15.0	-362.348820	19.8	-362.347939
5.6	-362.329333	10.4	-362.349831	15.2	-362.348749	20.0	-362.347924
5.8	-362.330529	10.6	-362.350041	15.4	-362.348681	200.0	-362.347586
6.0	-362.331672	10.8	-362.350196	15.6	-362.348618	500.0	-362.347586
6.2	-362.332780	11.0	-362.350301	15.8	-362.348559		
6.4	-362.333869	11.2	-362.350360	16.0	-362.348504		

Tabela S34: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $5^3\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.8	-362.054251	6.6	-362.309685	11.4	-362.329014	16.2	-362.328218
2.0	-362.110949	6.8	-362.310828	11.6	-362.329203	16.4	-362.328084
2.2	-362.160964	7.0	-362.311827	11.8	-362.329359	16.6	-362.327954
2.4	-362.191794	7.2	-362.312700	12.0	-362.329486	16.8	-362.327828
2.6	-362.214489	7.4	-362.313484	12.2	-362.329587	17.0	-362.327707
2.8	-362.231333	7.6	-362.314325	12.4	-362.329663	17.2	-362.327590
3.0	-362.243986	7.8	-362.315574	12.6	-362.329716	17.4	-362.327479
3.2	-362.253646	8.0	-362.317015	12.8	-362.329753	17.6	-362.327374
3.4	-362.261205	8.2	-362.318395	13.0	-362.329765	17.8	-362.327274
3.6	-362.267321	8.4	-362.319671	13.2	-362.329758	18.0	-362.327180
3.8	-362.272464	8.6	-362.320841	13.4	-362.329732	18.2	-362.327091
4.0	-362.276929	8.8	-362.321907	13.6	-362.329690	18.4	-362.327008
4.2	-362.280929	9.0	-362.322879	13.8	-362.329631	18.6	-362.326930
4.4	-362.284583	9.2	-362.323759	14.0	-362.329558	18.8	-362.326858
4.6	-362.287958	9.4	-362.324555	14.2	-362.329472	19.0	-362.326789
4.8	-362.291086	9.6	-362.325274	14.4	-362.329374	19.2	-362.326726
5.0	-362.293982	9.8	-362.325921	14.6	-362.329266	19.4	-362.326667
5.2	-362.296656	10.0	-362.326499	14.8	-362.329149	19.6	-362.326612
5.4	-362.299114	10.2	-362.327015	15.0	-362.329026	19.8	-362.326561
5.6	-362.301362	10.4	-362.327471	15.2	-362.328896	20.0	-362.326513
5.8	-362.303405	10.6	-362.327873	15.4	-362.328763	200.0	-362.325566
6.0	-362.305251	10.8	-362.328224	15.6	-362.328627	500.0	-362.325566
6.2	-362.306907	11.0	-362.328529	15.8	-362.328490		
6.4	-362.308381	11.2	-362.328791	16.0	-362.328353		

Tabela S35: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $6^3\Sigma^+$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.8	-362.049557	6.6	-362.302948	11.4	-362.315341	16.2	-362.318459
2.0	-362.104217	6.8	-362.305346	11.6	-362.315350	16.4	-362.318496
2.2	-362.152157	7.0	-362.307608	11.8	-362.315397	16.6	-362.318522
2.4	-362.182023	7.2	-362.309718	12.0	-362.315483	16.8	-362.318539
2.6	-362.203570	7.4	-362.311638	12.2	-362.315601	17.0	-362.318546
2.8	-362.219310	7.6	-362.313238	12.4	-362.315745	17.2	-362.318545
3.0	-362.231214	7.8	-362.314180	12.6	-362.315911	17.4	-362.318537
3.2	-362.240725	8.0	-362.314701	12.8	-362.316088	17.6	-362.318522
3.4	-362.248834	8.2	-362.315072	13.0	-362.316279	17.8	-362.318501
3.6	-362.256041	8.4	-362.315356	13.2	-362.316475	18.0	-362.318476
3.8	-362.262413	8.6	-362.315574	13.4	-362.316671	18.2	-362.318446
4.0	-362.267824	8.8	-362.315738	13.6	-362.316866	18.4	-362.318413
4.2	-362.272258	9.0	-362.315853	13.8	-362.317055	18.6	-362.318377
4.4	-362.275786	9.2	-362.315931	14.0	-362.317236	18.8	-362.318338
4.6	-362.278550	9.4	-362.315972	14.2	-362.317408	19.0	-362.318298
4.8	-362.280730	9.6	-362.315979	14.4	-362.317570	19.2	-362.318257
5.0	-362.282584	9.8	-362.315955	14.6	-362.317720	19.4	-362.318216
5.2	-362.284537	10.0	-362.315903	14.8	-362.317857	19.6	-362.318174
5.4	-362.286934	10.2	-362.315828	15.0	-362.317982	19.8	-362.318134
5.6	-362.289621	10.4	-362.315717	15.2	-362.318094	20.0	-362.318094
5.8	-362.292380	10.6	-362.315617	15.4	-362.318192	200.0	-362.316903
6.0	-362.295124	10.8	-362.315518	15.6	-362.318277	500.0	-362.316903
6.2	-362.297815	11.0	-362.315432	15.8	-362.318350		
6.4	-362.300431	11.2	-362.315370	16.0	-362.318410		

Tabela S36: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $1^1\Pi$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.8	-362.241521	6.6	-362.378020	11.4	-362.375271	16.2	-362.375402
2.0	-362.288624	6.8	-362.377637	11.6	-362.375277	16.4	-362.375406
2.2	-362.321517	7.0	-362.377280	11.8	-362.375283	16.6	-362.375409
2.4	-362.344324	7.2	-362.376948	12.0	-362.375289	16.8	-362.375411
2.6	-362.359632	7.4	-362.376657	12.2	-362.375296	17.0	-362.375413
2.8	-362.369505	7.6	-362.376401	12.4	-362.375303	17.2	-362.375415
3.0	-362.375593	7.8	-362.376178	12.6	-362.375309	17.4	-362.375415
3.2	-362.379142	8.0	-362.375988	12.8	-362.375314	17.6	-362.375412
3.4	-362.381074	8.2	-362.375829	13.0	-362.375320	17.8	-362.375407
3.6	-362.382032	8.4	-362.375697	13.2	-362.375327	18.0	-362.375459
3.8	-362.382445	8.6	-362.375589	13.4	-362.375333	18.2	-362.375457
4.0	-362.382545	8.8	-362.375503	13.6	-362.375339	18.4	-362.375457
4.2	-362.382477	9.0	-362.375435	13.8	-362.375345	18.6	-362.375460
4.4	-362.382309	9.2	-362.375383	14.0	-362.375351	18.8	-362.375350
4.6	-362.382071	9.4	-362.375343	14.2	-362.375357	19.0	-362.375344
4.8	-362.381777	9.6	-362.375313	14.4	-362.375362	19.2	-362.375342
5.0	-362.381433	9.8	-362.375291	14.6	-362.375367	19.4	-362.375343
5.2	-362.381050	10.0	-362.375276	14.8	-362.375372	19.6	-362.375344
5.4	-362.380636	10.2	-362.375267	15.0	-362.375377	19.8	-362.375346
5.6	-362.380201	10.4	-362.375261	15.2	-362.375382	20.0	-362.375348
5.8	-362.379754	10.6	-362.375259	15.4	-362.375386	200.0	-362.375423
6.0	-362.379305	10.8	-362.375260	15.6	-362.375391	500.0	-362.375423
6.2	-362.378861	11.0	-362.375262	15.8	-362.375395		
6.4	-362.378431	11.2	-362.375266	16.0	-362.375399		

Tabela S37: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $2^1\Pi$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.8	-362.171007	6.6	-362.362241	11.4	-362.365351	16.2	-362.365435
2.0	-362.222926	6.8	-362.362795	11.6	-362.365353	16.4	-362.365438
2.2	-362.260718	7.0	-362.363274	11.8	-362.365356	16.6	-362.365441
2.4	-362.288304	7.2	-362.363682	12.0	-362.365360	16.8	-362.365444
2.6	-362.308291	7.4	-362.364029	12.2	-362.365363	17.0	-362.365447
2.8	-362.322700	7.6	-362.364318	12.4	-362.365366	17.2	-362.365449
3.0	-362.333045	7.8	-362.364553	12.6	-362.365370	17.4	-362.365452
3.2	-362.340412	8.0	-362.364742	12.8	-362.365373	17.6	-362.365455
3.4	-362.345578	8.2	-362.364892	13.0	-362.365377	17.8	-362.365457
3.6	-362.349108	8.4	-362.365009	13.2	-362.365381	18.0	-362.365461
3.8	-362.351448	8.6	-362.365098	13.4	-362.365384	18.2	-362.365463
4.0	-362.352934	8.8	-362.365165	13.6	-362.365388	18.4	-362.365465
4.2	-362.353878	9.0	-362.365215	13.8	-362.365392	18.6	-362.365468
4.4	-362.354531	9.2	-362.365252	14.0	-362.365396	18.8	-362.365469
4.6	-362.355079	9.4	-362.365280	14.2	-362.365399	19.0	-362.365472
4.8	-362.355642	9.6	-362.365299	14.4	-362.365403	19.2	-362.365474
5.0	-362.356276	9.8	-362.365313	14.6	-362.365407	19.4	-362.365476
5.2	-362.356993	10.0	-362.365323	14.8	-362.365411	19.6	-362.365478
5.4	-362.357773	10.2	-362.365330	15.0	-362.365414	19.8	-362.365480
5.6	-362.358587	10.4	-362.365335	15.2	-362.365418	20.0	-362.365482
5.8	-362.359402	10.6	-362.365339	15.4	-362.365421	200.0	-362.365568
6.0	-362.360192	10.8	-362.365342	15.6	-362.365425	500.0	-362.365568
6.2	-362.360937	11.0	-362.365345	15.8	-362.365428		
6.4	-362.361623	11.2	-362.365348	16.0	-362.365431		

Tabela S38: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $3^1\Pi$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.8	-362.106101	6.6	-362.324676	11.4	-362.320472	16.2	-362.318864
2.0	-362.158310	6.8	-362.325174	11.6	-362.320266	16.4	-362.318848
2.2	-362.195573	7.0	-362.325585	11.8	-362.320086	16.6	-362.318834
2.4	-362.222451	7.2	-362.325899	12.0	-362.319930	16.8	-362.318820
2.6	-362.241959	7.4	-362.326121	12.2	-362.319795	17.0	-362.318807
2.8	-362.256395	7.6	-362.326248	12.4	-362.319679	17.2	-362.318795
3.0	-362.267483	7.8	-362.326283	12.6	-362.319578	17.4	-362.318783
3.2	-362.276420	8.0	-362.326228	12.8	-362.319489	17.6	-362.318770
3.4	-362.283976	8.2	-362.326090	13.0	-362.319413	17.8	-362.318757
3.6	-362.290568	8.4	-362.325878	13.2	-362.319346	18.0	-362.318763
3.8	-362.296388	8.6	-362.325601	13.4	-362.319287	18.2	-362.318752
4.0	-362.301469	8.8	-362.325269	13.6	-362.319234	18.4	-362.318742
4.2	-362.305835	9.0	-362.324892	13.8	-362.319187	18.6	-362.318732
4.4	-362.309504	9.2	-362.324485	14.0	-362.319144	18.8	-362.318687
4.6	-362.312521	9.4	-362.324057	14.2	-362.319106	19.0	-362.318675
4.8	-362.314957	9.6	-362.323619	14.4	-362.319071	19.2	-362.318664
5.0	-362.316907	9.8	-362.323183	14.6	-362.319039	19.4	-362.318655
5.2	-362.318479	10.0	-362.322755	14.8	-362.319010	19.6	-362.318646
5.4	-362.319771	10.2	-362.322346	15.0	-362.318984	19.8	-362.318637
5.6	-362.320865	10.4	-362.321961	15.2	-362.318959	20.0	-362.318630
5.8	-362.321816	10.6	-362.321601	15.4	-362.318937	200.0	-362.318460
6.0	-362.322661	10.8	-362.321272	15.6	-362.318917	500.0	-362.318460
6.2	-362.323416	11.0	-362.320974	15.8	-362.318898		
6.4	-362.324087	11.2	-362.320707	16.0	-362.318880		

Tabela S39: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $1^3\Pi$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.8	-362.320783	6.6	-362.435625	11.4	-362.435722	16.2	-362.435849
2.0	-362.365375	6.8	-362.435590	11.6	-362.435731	16.4	-362.435852
2.2	-362.395132	7.0	-362.435567	11.8	-362.435739	16.6	-362.435854
2.4	-362.414689	7.2	-362.435547	12.0	-362.435746	16.8	-362.435856
2.6	-362.427032	7.4	-362.435540	12.2	-362.435754	17.0	-362.435858
2.8	-362.434387	7.6	-362.435538	12.4	-362.435761	17.2	-362.435859
3.0	-362.438419	7.8	-362.435540	12.6	-362.435767	17.4	-362.435858
3.2	-362.440319	8.0	-362.435544	12.8	-362.435772	17.6	-362.435856
3.4	-362.440925	8.2	-362.435552	13.0	-362.435778	17.8	-362.435850
3.6	-362.440795	8.4	-362.435561	13.2	-362.435784	18.0	-362.435899
3.8	-362.440301	8.6	-362.435571	13.4	-362.435790	18.2	-362.435896
4.0	-362.439640	8.8	-362.435582	13.6	-362.435795	18.4	-362.435896
4.2	-362.438952	9.0	-362.435591	13.8	-362.435800	18.6	-362.435898
4.4	-362.438307	9.2	-362.435604	14.0	-362.435806	18.8	-362.435794
4.6	-362.437739	9.4	-362.435616	14.2	-362.435810	19.0	-362.435788
4.8	-362.437258	9.6	-362.435628	14.4	-362.435815	19.2	-362.435786
5.0	-362.436862	9.8	-362.435640	14.6	-362.435820	19.4	-362.435786
5.2	-362.436543	10.0	-362.435652	14.8	-362.435824	19.6	-362.435787
5.4	-362.436290	10.2	-362.435663	15.0	-362.435828	19.8	-362.435788
5.6	-362.436093	10.4	-362.435674	15.2	-362.435832	20.0	-362.435789
5.8	-362.435940	10.6	-362.435684	15.4	-362.435836	200.0	-362.435846
6.0	-362.435824	10.8	-362.435694	15.6	-362.435839	500.0	-362.435846
6.2	-362.435736	11.0	-362.435704	15.8	-362.435843		
6.4	-362.435672	11.2	-362.435713	16.0	-362.435846		

Tabela S40: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $2^3\Pi$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.8	-362.153146	6.6	-362.365682	11.4	-362.365362	16.2	-362.365435
2.0	-362.206199	6.8	-362.365799	11.6	-362.365362	16.4	-362.365438
2.2	-362.244858	7.0	-362.365856	11.8	-362.365363	16.6	-362.365441
2.4	-362.273089	7.2	-362.365874	12.0	-362.365364	16.8	-362.365444
2.6	-362.293563	7.4	-362.365864	12.2	-362.365366	17.0	-362.365447
2.8	-362.308461	7.6	-362.365835	12.4	-362.365369	17.2	-362.365449
3.0	-362.319490	7.8	-362.365794	12.6	-362.365371	17.4	-362.365452
3.2	-362.327892	8.0	-362.365746	12.8	-362.365375	17.6	-362.365455
3.4	-362.334527	8.2	-362.365696	13.0	-362.365378	17.8	-362.365457
3.6	-362.339952	8.4	-362.365647	13.2	-362.365381	18.0	-362.365461
3.8	-362.344514	8.6	-362.365600	13.4	-362.365385	18.2	-362.365463
4.0	-362.348386	8.8	-362.365558	13.6	-362.365389	18.4	-362.365465
4.2	-362.351691	9.0	-362.365520	13.8	-362.365392	18.6	-362.365468
4.4	-362.354504	9.2	-362.365488	14.0	-362.365396	18.8	-362.365469
4.6	-362.356880	9.4	-362.365461	14.2	-362.365400	19.0	-362.365472
4.8	-362.358863	9.6	-362.365437	14.4	-362.365403	19.2	-362.365474
5.0	-362.360498	9.8	-362.365418	14.6	-362.365407	19.4	-362.365476
5.2	-362.361829	10.0	-362.365403	14.8	-362.365411	19.6	-362.365478
5.4	-362.362896	10.2	-362.365390	15.0	-362.365414	19.8	-362.365480
5.6	-362.363738	10.4	-362.365380	15.2	-362.365418	20.0	-362.365482
5.8	-362.364391	10.6	-362.365373	15.4	-362.365421	200.0	-362.365568
6.0	-362.364885	10.8	-362.365368	15.6	-362.365425	500.0	-362.365568
6.2	-362.365250	11.0	-362.365365	15.8	-362.365428		
6.4	-362.365509	11.2	-362.365362	16.0	-362.365431		

Tabela S41: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $3^3\Pi$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.8	-362.129393	6.6	-362.317849	11.4	-362.317868	16.2	-362.316221
2.0	-362.176320	6.8	-362.319154	11.6	-362.317629	16.4	-362.316233
2.2	-362.210537	7.0	-362.320253	11.8	-362.317415	16.6	-362.316245
2.4	-362.236288	7.2	-362.321149	12.0	-362.317224	16.8	-362.316258
2.6	-362.255704	7.4	-362.321856	12.2	-362.317055	17.0	-362.316272
2.8	-362.270265	7.6	-362.322384	12.4	-362.316906	17.2	-362.316286
3.0	-362.281116	7.8	-362.322745	12.6	-362.316776	17.4	-362.316300
3.2	-362.289138	8.0	-362.322954	12.8	-362.316664	17.6	-362.316313
3.4	-362.294991	8.2	-362.323026	13.0	-362.316567	17.8	-362.316325
3.6	-362.299148	8.4	-362.322977	13.2	-362.316485	18.0	-362.316356
3.8	-362.301960	8.6	-362.322825	13.4	-362.316416	18.2	-362.316369
4.0	-362.303661	8.8	-362.322587	13.6	-362.316358	18.4	-362.316383
4.2	-362.304474	9.0	-362.322280	13.8	-362.316312	18.6	-362.316397
4.4	-362.304581	9.2	-362.321922	14.0	-362.316274	18.8	-362.316376
4.6	-362.304145	9.4	-362.321528	14.2	-362.316245	19.0	-362.316388
4.8	-362.303313	9.6	-362.321112	14.4	-362.316222	19.2	-362.316400
5.0	-362.302281	9.8	-362.320688	14.6	-362.316207	19.4	-362.316413
5.2	-362.302599	10.0	-362.320266	14.8	-362.316196	19.6	-362.316425
5.4	-362.305250	10.2	-362.319856	15.0	-362.316190	19.8	-362.316438
5.6	-362.307906	10.4	-362.319463	15.2	-362.316189	20.0	-362.316450
5.8	-362.310358	10.6	-362.319091	15.4	-362.316190	200.0	-362.316903
6.0	-362.312579	10.8	-362.318745	15.6	-362.316195	500.0	-362.316903
6.2	-362.314566	11.0	-362.318426	15.8	-362.316202		
6.4	-362.316321	11.2	-362.318134	16.0	-362.316211		

Tabela S42: Całkowite wartości energii kationu molekularnego $NaMg^+$ uzyskane metodą IH-FS-CCSD(2,0) DK3/aug-cc-pCVQZ-DK dla stanu $1^1\Delta$.

R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)	R (Å)	E (a.u.)
1.8	-362.178731	6.6	-362.316984	11.4	-362.317707	16.2	-362.318218
2.0	-362.220880	6.8	-362.316953	11.6	-362.317745	16.4	-362.318228
2.2	-362.249783	7.0	-362.316921	11.8	-362.317780	16.6	-362.318238
2.4	-362.270047	7.2	-362.316893	12.0	-362.317814	16.8	-362.318247
2.6	-362.284124	7.4	-362.316875	12.2	-362.317845	17.0	-362.318255
2.8	-362.293746	7.6	-362.316866	12.4	-362.317875	17.2	-362.318263
3.0	-362.300253	7.8	-362.316872	12.6	-362.317903	17.4	-362.318269
3.2	-362.304648	8.0	-362.316890	12.8	-362.317929	17.6	-362.318274
3.4	-362.307664	8.2	-362.316919	13.0	-362.317954	17.8	-362.318277
3.6	-362.309802	8.4	-362.316955	13.2	-362.317978	18.0	-362.318315
3.8	-362.311393	8.6	-362.316999	13.4	-362.318000	18.2	-362.318319
4.0	-362.312613	8.8	-362.317048	13.6	-362.318022	18.4	-362.318324
4.2	-362.313588	9.0	-362.317101	13.8	-362.318042	18.6	-362.318331
4.4	-362.314386	9.2	-362.317156	14.0	-362.318061	18.8	-362.318267
4.6	-362.315046	9.4	-362.317213	14.2	-362.318079	19.0	-362.318268
4.8	-362.315587	9.6	-362.317270	14.4	-362.318096	19.2	-362.318271
5.0	-362.316024	9.8	-362.317327	14.6	-362.318113	19.4	-362.318276
5.2	-362.316365	10.0	-362.317381	14.8	-362.318128	19.6	-362.318280
5.4	-362.316622	10.2	-362.317435	15.0	-362.318143	19.8	-362.318285
5.6	-362.316803	10.4	-362.317486	15.2	-362.318157	20.0	-362.318290
5.8	-362.316921	10.6	-362.317535	15.4	-362.318170	200.0	-362.318460
6.0	-362.316986	10.8	-362.317581	15.6	-362.318183	500.0	-362.318460
6.2	-362.317011	11.0	-362.317626	15.8	-362.318195		
6.4	-362.317007	11.2	-362.317668	16.0	-362.318207		

Wykaz publikacji współautorstwa doktoranta

- I. G. Skrzyński, K. Radula-Janik, T. Kupka, T. Pluta, "Dynamic Polarizability and Higher-Order Electric Properties of Fluorene, Carbazole, and Dibenzofuran", J. Phys. Chem. A **123**, 9753 (2019).
- II. T. Pluta, G. Skrzyński, "Time-dependent DFT calculations of the dipole moment and polarizability for excited states", Adv. Quant. Chem. **83**, 305 (2021).
- III. G. Skrzyński, M. Musiał, "Potential energy curves of the LiRb⁺ molecular ion from ab initio calculations with all electrons correlated", Adv. Quant. Chem. **88**, 213 (2023).
- IV. G. Skrzyński, M. Musiał, "Benchmark Study of the Electronic States of the LiRb molecule: Ab Initio Calculations with the Fock Space Coupled Cluster Approach", Molecules **28**, 7645 (2023).
- V. G. Skrzyński, M. Musiał, "An Intruder-Free Fock Space Coupled-Cluster Study of the Potential Energy Curves of LiMg⁺ within the (2,0) Sector", Molecules **29**, 2364 (2024).
- VI. G. Skrzyński, M. Musiał, "Fock Space Coupled-Cluster Method for the Ground and Excited States of the NaMg⁺ Molecular Cation", J. Phys. Chem. A **128**, 6972 (2024).
- VII. T. Pluta, G. Skrzyński, "Electric Field Dependence of EPR Hyperfine Coupling Constants", J. Phys. Chem. A **128**, 8080 (2024).