

METODY POSTHARTREE-FOCKOWSKIE

MONIKA MUSIAŁ

Jednym z ważniejszych zadań chemii kwantowej jest opracowywanie nowych metod obliczeniowych umożliwiających bardzo dokładne wyznaczenie energii korelacji gdyż obliczenia jakie się często przeprowadza przy użyciu metody Hartree-Focka (HF) obarczone są błędem spowodowanym tym, iż zakłada się, że każdy elektron porusza się w uśrednionym (a nie w aktualnym) polu pochodzącym od pozostałych elektronów. Dopuszcza się więc sytuacje, w której elektrony o spinach antyrównoległych mogą znajdować się blisko siebie. Ten błąd liczbowo ujmuje **energia korelacji**, która jest różnicą między energią dokładną (w przybliżeniu nierelatywistycznym) a energią Hartree-Focka:

$$E_{\text{korelacji}} = E_{\text{dokładna}} - E_{\text{HF}}$$

Stanowi ona niewielką część całkowitej energii układu kwantowochemicznego i z reguły jej wartość nie przekracza 1% całkowitej energii ale w sytuacjach interesujących chemika jej obliczanie ma ogromne znaczenie np. przy wyznaczaniu:

- energii dysocjacji
- energii stanów przejściowych
- własności molekularnych, takich jak częstości harmoniczne a także optymalne geometrie
- własności elektryczne
- oraz wielu innych sytuacjach

Można więc powiedzieć, iż energia korelacji jest miarą niedoskonałości przybliżenia jednoelektronowego (modelu cząstek niezależnych) gdyż w rzeczywistości z powodu kulombowskiego odpychania elektrony nie poruszają się niezależnie i stan każdego z nich zależy od aktualnego a nie uśrednionego położenia wszystkich pozostałych elektronów. Mówimy wówczas, iż ruchy elektronów w układzie wieloelektronowym są skorelowane.

METODY KWANTOWOCHEMICZNE

Wave Function Theory

WFT

metody oparte na
funkcji falowej



metody *ab initio*



Hartree-Fock



Metoda oddziaływania konfiguracji (CI)

Rachunek zaburzeń Moellera-Plesseta (MP_n)

Metoda sprzężonych klasterów (CC)

Density Functional Theory

DFT

metody oparte na
gęstości elektronowej

metody półempiryczne

Metody obliczeniowe oparte na funkcji falowej – Ψ

Równanie Schrödingera:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Komplet informacji znajdujemy poprzez
znajomość funkcji falowej

Strategia obliczeniowa w metodach kwantowochemicznych

1. Wyznaczanie (spin)orbitali molekularnych

Metoda Hartree-Focka

$E_{\text{HF}} \sim 99\%$ energii całkowitej molekuly

2. Wyznaczanie korelacji elektronowej

Oddziaływanie konfiguracji

Rachunek zburzeń

Sprzężone klastery

Energia korelacji

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Rozwijamy funkcję falową Ψ na konfiguracje wzbudzone:

$$\begin{aligned}\Psi &= \Phi_0 + \sum_{ai} c_i^a \Phi_i^a \\ &+ \sum_{abij, a>b, i>j} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \\ &+ \sum_{abcijk, a>b>c, i>j>k} c_{ijk}^{abc} \Phi_{ijk}^{abc} \\ &+ \dots\end{aligned}$$

Funkcje Φ_r ($\Phi_{ij..}^{ab..}$) są w ogólnym przypadku wyznacznikami wzbudzonymi (otrzymanymi przez przeniesienie jednego lub więcej elektronów z poziomu zajętego w funkcji referencyjnej na poziomy wirtualne – na wszystkie możliwe sposoby).

Współczynniki rozwinięcia znajdujemy:

1. stosując rachunek zaburzeń \longrightarrow poprawki
Moellera-Plesseta: MP2, MP3, ...

2. stosując rozwinięcie liniowe na konfiguracje
wzbudzone

$$\Psi = (1 + \hat{C})\Phi_0$$

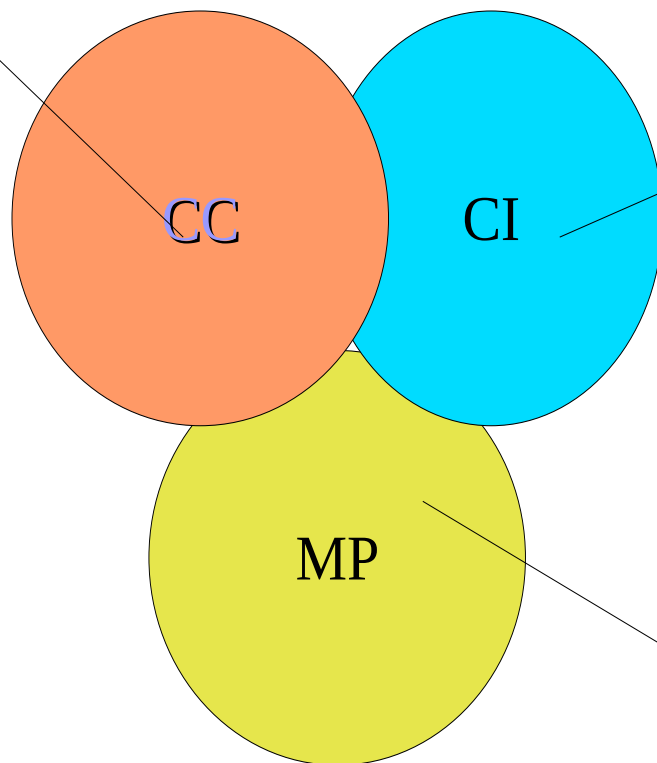
metoda oddziaływania konfiguracji (CI)

3. stosując rozwinięcie wykładnicze

$$\Psi = \exp(\hat{T})\Phi_0$$

metoda sprzężonych klasterów (CC)

**CCD, CCSD, CCSDT
CCSDTQ, CCSDTQP
LCCD, LCCSD, QCISD**



**CIS, CISD
CISDT, CISDTQ**

**MP2, MP3, MP4
MP5, MP6**

S - Singles, D - Doubles, T - Triples, ...
L-Linear

METODY KWANTOWOCHEMICZNE

Wave Function Theory

WFT

metody oparte na
funkcji falowej

Density Functional Theory

DFT

metody oparte na
gęstości elektronowej



metody *ab initio*

metody półempiryczne



Hartree-Fock



Metoda oddziaływania konfiguracji (CI)

Rachunek zaburzeń Moellera-Plesseta (MPn)

Metoda sprzężonych klasterów (CC)

Metoda sprzężonych klasterów (Coupled Cluster – CC)

Istotą metody sprzężonych klasterów jest eksponencjalna parametryzacji **funkcji falowej**:

$$\Psi = \Psi_{CC} = e^T \Phi_0$$

gdzie funkcja ϕ_0 jest pewną *funkcją referencyjną*, najczęściej będzie to funkcja wyznaczona metodą Hartree-Focka.

Operator T , generujący wzbudzenia elektronowe, zdefiniujemy jako

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

gdzie N jest liczbą elektronów w układzie, a T_n jest operatorem odpowiedzialnym za n -krotne wzbudzenia i możemy go zapisać w formalizmie drugiej kwantyzacji następująco:

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

Pamiętajmy o konwencji indeksowej, zgodnie z którą: i, j, \dots , przebiega po poziomach zajętych (dziurowych), a, b, \dots , przebiega po poziomach niezajętych (orbitale wirtualne, poziomy cząstkowe).

Metoda CC - podstawy

Zatem pierwsze trzy składniki operatora T będą miały postać:

$$T = \sum_{ia} t_i^a a^\dagger i + \frac{1}{4} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} a^\dagger b^\dagger ji + \frac{1}{36} \sum_{ijkabc} t_{ijk}^{abc} a^\dagger b^\dagger c^\dagger kji$$

		—	—	—	—
		—	—	—	—
		—	—	—	—
		—	—	—	—
·	·	—	—	—	—
·	·	—	—	—	—
·	·	—	—	—	—
·	·	—	—	—	—
·	c	—	—	—	↑
·	b	—	—	↑	↑
·	a	—	↓	↓	↓
·	i	↑↓	↑	↑	↑
·	j	↑↓	↑↓	↓	↓
·	k	↑↓	↑↓	↑↓	↓
2	·	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
1	·	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
		Φ_0	\hat{T}_1	\hat{T}_2	\hat{T}_3

Metoda CC - podstawy

Pod działaniem operatorów T_n na funkcję referencyjną powstaje kombinacja liniowa konfiguracji wzbudzonych, np.:

$$T_1\Phi_o = \sum_{ia} t_i^a \Phi_i^a$$

Rozwijamy e^x w szereg:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

Analogicznie operator e^T :

$$e^T = 1 + T + \frac{1}{2}T^2 + \frac{1}{6}T^3 + \dots$$

Wówczas:

$$\Psi_o = (1 + T_1 + T_2 + \dots + \frac{1}{2}T_1^2 + T_1T_2 + \frac{1}{2}T_2^2 + \dots + \frac{1}{6}T_1^3 + \dots)\Phi_o$$

Operatory T ze sobą komutują.

Wprowadzamy rozwinięcie klasterowe do równania Schrödingera

$$\begin{aligned} H\Psi_{CC} &= E\Psi_{CC} \\ He^T\Phi_o &= Ee^T\Phi_o \quad (*) \end{aligned}$$

gdzie H jest operatorem Hamiltona. Jest to pełny hamiltonian układu zapisywany zwykle jako suma części niezaburzonej (H_o) i operatora zaburzenia (V). W tym ostatnim możemy wyróżnić część jednoelektronową (F) oraz dwuelektronową (W).

Rozwiązanie równania Schrödingera

$$H\Psi_{CC} = E \Psi_{CC}$$

srowadza się do:

- znalezienia amplitud klas-
terowych, t_i^a , t_{ij}^{ab} , t_{ijk}^{abc} , ...
 - energii E
-

Metoda CC - podstawy

Mnożąc lewostronnie równanie (*), czyli równanie $He^T\Phi_o = Ee^T\Phi_o$, przez e^{-T} otrzymujemy:

$$e^{-T}He^T\Phi_o = E\Phi_o \quad (**)$$

a następnie dokonując projekcji na wektor Φ_o (tj. rzutując lewostronnie na $|\Phi_o\rangle$) otrzymujemy **wyrażenie na energię**:

$$E = \langle\Phi_o|e^{-T}He^T|\Phi_o\rangle$$

Natomiast rzutując równanie (**) na konfiguracje wzbudzone względem $|\Phi_o\rangle$, otrzymujemy **równania na amplitudy metody CC**:

$$\langle\Phi_{ij\dots}^{ab\dots}|e^{-T}He^T|\Phi_o\rangle = 0$$

Centralna wielkość w teorii CC

Hamiltonian transformowany
przez podobieństwo: \bar{H}

$$\bar{H} = e^{-T} H e^T = (H e^T)_c$$

Po prostych przekształceniach algebraicznych i skorzystaniu z twierdzenia Campbella–Bakera–Hausdorffa możemy **równania na amplitudy** zapisać w postaci:

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | (He^T)_c | \Phi_o \rangle = 0$$

gdzie rzutowanie obejmuje wszystkie konfiguracje wzbudzone, a indeks c (*od connected*) oznacza pozostawienie w wyrażeniach tylko wyrazów spójnych, co zapewnia wymiarową ekstensywność metody (czyli poprawne skalowanie się energii z rozmiarem układu). Podobnie możemy zapisać **wyrażenie na energię**:

$$E = \langle \Phi_o | (He^T)_c | \Phi_o \rangle$$

Wzbudzenia **spójne** i niespójne

$$C_1 = T_1$$

$$C_2 = T_2 + T_1^2/2!$$

$$C_3 = T_3 + T_1 T_2 + T_1^3/3!$$

$$C_4 = T_4 + T_2^2/2! + T_1 T_3 + T_2 T_1^2/2! + T_1^4/4!$$

...

• CCD

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_2$$

• CCSD

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2$$

• CCSDT

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3$$

• CCSDTQ

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_4$$

• CCSDTQP

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_4 + \mathbf{T}_5$$

⋮

Model CCD

($\mathbf{T} = \mathbf{T}_2$)

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | (\mathbf{H}(1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_2^2/2))_{\mathbf{c}} | \Phi_0 \rangle = 0$$

Model CCSD

$$(T = T_1 + T_2)$$

$$\langle \Phi_i^a | (\mathbf{H}(1 + T_1 + T_2 + T_1^2/2 + T_1 T_2 + T_1^3/6))_c | \Phi_0 \rangle = 0$$

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

Model CCSDT

$$(T = T_1 + T_2 + T_3)$$

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

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | (H(1 + T_1 + T_2 + T_3 + T_1^2/2 + T_1 T_2 + T_1 T_3 + T_2^2/2 + T_1^3/6 + T_1^2 T_2/2 + T_1^4/24))_c | \Phi_0 \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ijk}^{abc} | (H(T_2 + T_3 + T_1 T_2 + T_1 T_3 + T_2^2/2 + T_2 T_3 + T_1^2 T_2/2 + T_1^2 T_3/2 + T_1 T_2^2/2 + T_1^3 T_2/6))_c | \Phi_0 \rangle = 0$$

Model CCSDTQ

$$(\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \mathbf{T}_4)$$

$$\langle \Phi_i^a | (H(1 + T_1 + T_2 + T_3 + T_1^2/2 + T_1T_2 + T_1^3/6))_c | \Phi_o \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | (H(1 + T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + T_1^2/2 + T_1T_2 + T_1T_3 + T_2^2/2 + T_1^3/6 + T_1^2T_2/2 + T_1^4/24))_c | \Phi_o \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ijk}^{abc} | (H(T_2 + T_3 + T_4 + T_1T_2 + T_1T_3 + T_1T_4 + T_2^2/2 + T_2T_3 + T_1^2T_2/2 + T_1^2T_3/2 + T_1T_2^2/2 + T_1^3T_2/6))_c | \Phi_o \rangle = 0$$

$$\langle \Phi_{ijkl}^{abcd} | (H(T_3 + T_4 + T_1T_3 + T_1T_4 + T_2^2/2 + T_2T_3 + T_2T_4 + T_3^2/2 + T_1^2T_3/2 + T_1^2T_4/2 + T_1T_2^2/2 + T_1T_2T_3 + T_2^3/6 + T_1^3T_3/6 + T_1^2T_2^2/4))_c | \Phi_o \rangle = 0$$

METODA SPRZĘŻONYCH KLASTERÓW

$$\Psi = \exp(\mathbf{T})|\Phi_0\rangle$$

- wymiarowa ekstensywność

Wymiarowa ekstensywność

Poprawne skalowanie się energii z rozmiarem układu \implies poprawne odseparowanie nieoddziałujących fragmentów.

Dla molekuly AB składającej się z nieoddziałujących fragmentów A i B, opisywanej funkcją referencyjną $\Phi_{AB} = \Phi_A \Phi_B$, otrzymujemy:

$$\Psi_{AB} = \exp(\mathbf{T}_{AB})|\Phi_{AB}\rangle = \exp(\mathbf{T}_A)|\Phi_A\rangle \exp(\mathbf{T}_B)|\Phi_B\rangle = \Psi_A \Psi_B$$

$$E_{CC}^{AB} = E_{CC}^A + E_{CC}^B$$

METODY KWANTOWOCHEMICZNE

Wave Function Theory
WFT

metody oparte na
funkcji falowej



metody *ab initio*



Hartree-Fock



Metoda oddziaływania konfiguracji (CI)

Rachunek zaburzeń Moellera-Plesseta (MP_n)

Metoda sprzężonych klasterów (CC)

Density Functional Theory
DFT

metody oparte na
gęstości elektronowej

metody półempiryczne

Metoda mieszania konfiguracji w ujęciu operatorów kreacji-anihilacji

$$\Psi_0 = (1 + \hat{C})\Phi_0$$

$$\hat{C} = \hat{C}_1 + \hat{C}_2 + \dots + \hat{C}_N$$

$$\hat{C}_n = (n!)^{-2} \sum_{ab\dots} \sum_{ij\dots} c_{ij\dots}^{ab\dots} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \dots \hat{j} \hat{i}$$

Model CISD

(Singles (S) and Doubles (D))

$$\hat{C} = \hat{C}_1 + \hat{C}_2$$

$$\hat{C}_1 = \sum_{ai} c_i^a \hat{a}^\dagger \hat{i}$$

$$\hat{C}_2 = \frac{1}{4} \sum_{abij} c_{ij}^{ab} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{i}$$

Rezultat działania operatorów \hat{C}_1 i \hat{C}_2 na funkcję Φ_0 to konfiguracje jednokrotnie i dwukrotnie wzbudzone:

$$\hat{C}_1 \Phi_0 = \sum_{ai} c_i^a \Phi_i^a$$

$$\hat{C}_2 \Phi_0 = \frac{1}{4} \sum_{abij} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$$

Model CID

(Doubles)

$$\hat{C} = \hat{C}_2$$

$$\hat{C}_2 = \frac{1}{4} \sum_{abij} c_{ij}^{ab} \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{i}$$

Rezultat działania operatora \hat{C}_2 na funkcję Φ_0 to konfiguracje dwukrotnie wzbudzone:

$$\hat{C}_2 \Phi_0 = \frac{1}{4} \sum_{abij} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}$$

Wyrażenie na energię

$$\hat{H}\Psi_0 = E_0\Psi_0$$
$$\hat{H}(1 + \hat{C}_2)\Phi_0 = E_0^{\text{CID}}(1 + \hat{C}_2)\Phi_0$$

Dokonujemy projekcji (rzutowania) powyższego równania na wektor Φ_0 :

$$\langle \Phi_0 | \hat{H}(1 + \hat{C}_2) | \Phi_0 \rangle = E_0^{\text{CID}} \langle \Phi_0 | (1 + \hat{C}_2) | \Phi_0 \rangle$$
$$\langle \Phi_0 | \hat{H}(1 + \hat{C}_2) | \Phi_0 \rangle = E_0^{\text{CID}}$$

$$E_0^{\text{CID}} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H}\hat{C}_2 | \Phi_0 \rangle$$

$$\Delta E = E_0^{\text{CID}} - \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$$

Równania na amplitudy

$$\hat{H}(1 + \hat{C}_2)\Phi_o = E_o^{\text{CID}}(1 + \hat{C}_2)\Phi_o$$

Dokonujemy projekcji (rzutowania) powyższego równania na konfiguracje wzbudzone względem $|\Phi_o\rangle$

Równanie na amplitudy c2

$$\langle \Phi_{ij}^{\text{ab}} | \hat{H}(1 + \hat{C}_2) | \Phi_o \rangle = E_o^{\text{CID}} c_{ij}^{\text{ab}}$$

Ogólnie:

$$E = \langle \Phi_o | \hat{H} (1 + \hat{C}) | \Phi_o \rangle$$

$$\langle \Phi_{ij\dots}^{ab\dots} | (\hat{H} - E) (1 + \hat{C}) | \Phi_o \rangle = 0$$

```
subroutine cid(no,nu,ti,c2,o2,vhh,vpp,vhpr,vhpl,eh,ep)
implicit double precision (a-h,o-z)
integer a,b,e,f
common/enci/enrgnew
dimension vhh(no,no,no,no),ti(1),eh(no),ep(nu),c2(no,nu,nu,
*no),o2(no,nu,nu,no),vpp(nu,nu,nu,nu),vhpr(no,nu,nu,no),
*vhpl(no,nu,nu,no),ve(nu,nu,nu,no)
data zero/0.0d+0/,two/2.0d+0/,half/0.5d+0/,tresh/0.1d-13/
call rdov4(1,nu,no,ti,vhh)
call rdov4(0,no,nu,ti,vpp)
call ro2hpp(1,no,nu,ti,vhpr)
call ro2hpp(2,no,nu,ti,vhpl)
call ro2hpp(1,no,nu,ti,o2)
call adden(no,nu,o2,eh,ep)
call energymm(no,nu,ti,o2,c2,enrgold)
iter=0
```

```

1000 continue !CI LOOP
iter=iter+1
do 110 i=1,no
do 110 j=1,no
do 110 a=1,nu
do 110 b=1,nu
x1=zero;x2=zero;x3=zero
do 120 e=1,nu
do 120 f=1,nu
x1=x1+o2(i,e,f,j)*vpp(a,e,b,f)*half !1a
120 continue
do 140 m=1,no
do 140 n=1,no
x2=x2+o2(m,a,b,n)*vhh(i,j,m,n)*half !2a
140 continue
do 160 e=1,nu
do 161 m=1,no
x3=x3
* -o2(i,e,b,m)*vhpl(m,e,a,j) !3a
* -o2(i,a,e,m)*vhpl(m,e,b,j) !4a
* +o2(i,a,e,m)*vhpr(m,e,b,j)*two !5a
* -o2(i,e,a,m)*vhpr(m,e,b,j) !6a
161 continue
160 continue
c2(i,a,b,j)=x1+x2+x3
110 continue

```



```
call symetr(c2,no,nu)
call ro2hpp(1,no,nu,ti,o2) !wczytywanie calki
call vectadd(c2,o2,no2u2) !dodawanie calki (wyrazu wolnego) do amp.c2
call adddenci2(no,nu,c2,eh,ep)
call energymm(no,nu,ti,c2,o2,enrgnew) !wyznaczamy energie
write(6,99)iter,enrgnew
diff=enrgnew-enrgold
if(dabs(diff).gt.tresh)then
call veccop(no2u2,o2,c2) !podst. new amp. w miejsce old tj. o2
enrgold=enrgnew
goto 1000
endif
```

iteracja: 1 energia kor. CI -0.140869075966
iteracja: 2 energia kor. CI -0.138224098537
iteracja: 3 energia kor. CI -0.139043820687
iteracja: 4 energia kor. CI -0.139199180483
iteracja: 5 energia kor. CI -0.139281198607
iteracja: 6 energia kor. CI -0.139314370377
iteracja: 7 energia kor. CI -0.139328897467
iteracja: 8 energia kor. CI -0.139335264275
iteracja: 9 energia kor. CI -0.139338097414
iteracja: 10 energia kor. CI -0.139339369733
iteracja: 11 energia kor. CI -0.139339945897
iteracja: 12 energia kor. CI -0.139340208606
iteracja: 13 energia kor. CI -0.139340329101
iteracja: 14 energia kor. CI -0.139340384651
iteracja: 15 energia kor. CI -0.139340410376
iteracja: 16 energia kor. CI -0.139340422336
iteracja: 17 energia kor. CI -0.139340427917
iteracja: 18 energia kor. CI -0.139340430530
iteracja: 19 energia kor. CI -0.139340431757
iteracja: 20 energia kor. CI -0.139340432334

iteracja: 21 energia kor. CI -0.139340432607
iteracja: 22 energia kor. CI -0.139340432736
iteracja: 23 energia kor. CI -0.139340432797
iteracja: 24 energia kor. CI -0.139340432826
iteracja: 25 energia kor. CI -0.139340432840
iteracja: 26 energia kor. CI -0.139340432846
iteracja: 27 energia kor. CI -0.139340432849
iteracja: 28 energia kor. CI -0.139340432851
iteracja: 29 energia kor. CI -0.139340432852

Poprawki korelacyjne (mH) dla różnych wariantów metody CI i CC w stosunku do wartości FCI dla molekuł HF i H₂O (baza DZP; zamrożone orbitale rdzenia).

Metoda	HF			H ₂ O		
	R _e	1.5R _e	2.0R _e	R _e	1.5R _e	2.0R _e
CISD	9.38	14.9	27.6	12.9	30.4	75.6
CISDT	7.01	11.1	19.2	10.6	23.5	60.3
CISDTQ	0.28	0.49	0.92	0.40	1.55	6.29
CISDTQP	0.08	0.16	0.28	0.16		
CISDTQPH	0.00	0.01	0.01	0.00		
CISDTQPH7	0.00	0.00	0.00	0.00		
CCSD	3.01	5.10	10.2	4.12	10.2	21.4
CCSDT	0.27	0.65	1.13	0.53	1.78	-2.47
CCSDTQ	0.02	0.04	0.06	0.02	0.14	-0.02
CCSDTQP	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03

Poprawki korelacyjne (mH) dla różnych wariantów metody
CC w stosunku do wartości FCI dla molekuł
N₂ (R=2.068 au) i C₂ (R=2.348 au)
(baza cc-pVDZ dla N₂; dla C₂ baza cc-pVDZ poszerzona
o funkcje dyfuzyjne *s* i *p* z wykładnikami 0.0469 oraz
0.04041, odpowiednio; zamrożone orbitale rdzenia).

Moleku/la	CCSD	CCSDT	CCSDTQ	CCSDTQP
N ₂	13.465	1.626	0.192	0.016
C ₂	29.597	3.273	0.622	0.103

**Poprawki korelacyjne (mH) dla różnych
wariantów metody CC w stosunku do wartości
FCI.**

		CCSD	CCSDT	CCSDTQ	CCSDTQP
HF(DZP)	R_e	3.006	0.266	0.018	0.000
	$1.5R_e$	5.099	0.646	0.041	0.000
	$2.0R_e$	10.181	1.125	0.062	0.001
H ₂ O(DZP)	R_e	4.122	0.531	0.023	0.002
	$1.5R_e$	10.158	1.784	0.139	0.025
	$2.0R_e$	21.404	-2.472	-0.015	0.026
SiH ₂ (DZP)	R_e	2.843	0.100	0.002	0.001
	$1.5R_e$	6.685	0.058	-0.015	0.001
	$2.0R_e$	14.869	-3.689	-0.346	0.001
CH ₂ (DZP)	R_e	3.544	0.206	0.007	0.000
	$1.5R_e$	6.961	0.310	0.026	0.000
	$2.0R_e^{b)}$	14.648	-1.900	-0.050	0.000

Wkłady do energii korelacji (mH) pochodzące od poszczególnych operatorów klasterowych.

		$\Delta E(\text{CCSD})$	$\Delta E(\text{T}_3)$	$\Delta E(\text{T}_4)$	$\Delta E(\text{T}_5)$
HF(DZP)	R_e	-200.876	-2.740	-0.248	-0.018
	$1.5R_e$	-222.066	-4.453	-0.605	-0.041
	$2.0R_e$	-253.355	-9.056	-1.063	-0.061
H ₂ O(DZP)	R_e	-211.960	-3.591	-0.508	-0.021
	$1.5R_e$	-260.753	-8.374	-1.645	-0.114
	$2.0R_e$	-348.579	-23.876	2.457	0.041
SiH ₂ (DZP)	R_e	-114.008	-2.743	-0.098	-0.001
	$1.5R_e$	-137.469	-6.627	-0.073	0.016
	$2.0R_e$	-210.241	-18.558	3.343	0.347
CH ₂ (DZP)	R_e	-137.342	-3.338	-0.119	-0.007
	$1.5R_e$	-172.173	-6.651	-0.284	-0.026
	$2.0R_e$	-242.752	-16.548	1.850	0.050

Energie korelacji (mH) dla wybranych molekuł z potrójnym wiązaniem obliczone w bazie DZP.

CAŁKOWITA KORELACJA

CC	SD	SD(T)	SDT	SDT(Q _f)	SDTQ	SDTQ(P _f)
N ₂	-312.185	-323.813	-323.924	-325.806	-325.796	-326.012
NO ⁺	-335.926	-348.700	-349.043	-350.830	-351.021	-351.296
CN ⁻	-284.276	-295.918	-296.202	-297.217	-297.476	-297.638
HCN ^{c)}	-297.527	-310.053	-310.223	-311.383	-311.532	-311.673
C ₂ H ₂ ^{c)}	-276.530	-288.211	-288.593	-289.334	-289.584	-289.707

EFEKTY NETTO

	ΔE(CCSD)	ΔE(T ₃)	ΔE(T ₃)	ΔE(T ₄)	ΔE(T ₄)	ΔE(T ₅)
N ₂	-312.185	-11.628	-11.739	-1.882	-1.872	-0.216
NO ⁺	-335.926	-12.774	-13.117	-1.787	-1.978	-0.275
CN ⁻	-284.276	-11.642	-11.926	-1.015	-1.274	-0.158
HCN	-297.527	-12.526	-12.696	-1.160	-1.309	-0.141
C ₂ H ₂	-276.530	-11.688	-12.063	-0.741	-0.991	-0.123

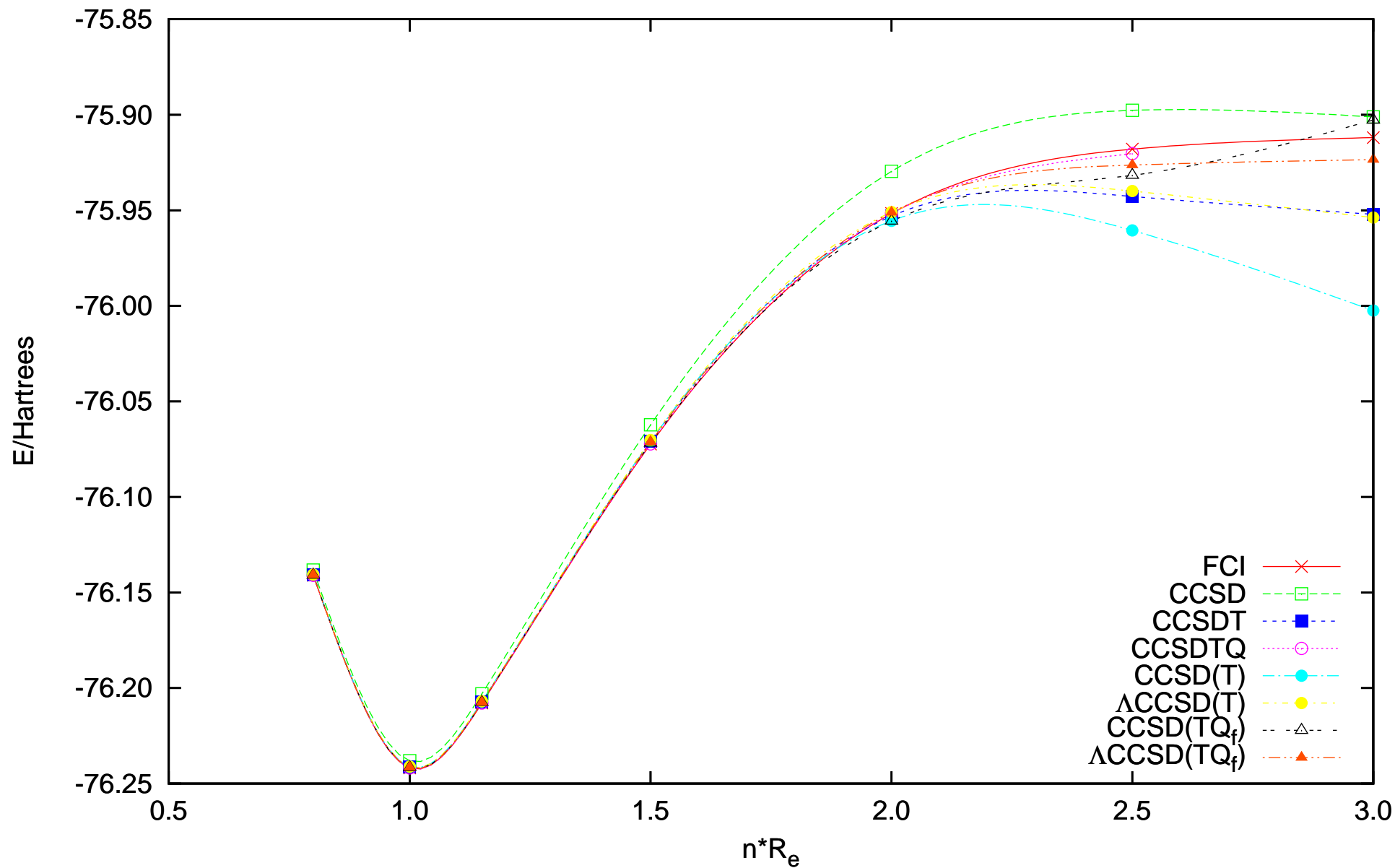
Równowagowe długości wiązań (Å) dla N₂, CN⁻, NO⁺ w bazach cc-pVDZ i DZP obliczone za pomocą różnych wariantów metody CC .

CC	SD	SD(T)	SDT	SDT(Q _f)	SDTQ	SDTQ(P _f)	Eksp.
cc-pVDZ							
N ₂	1.11282	1.11892	1.11848	1.11998	1.11984	1.12011	1.0977
CN ⁻	1.19302	1.19962	1.19940	1.20010	1.20036	1.20056	1.177
NO ⁺	1.07174	1.07910	1.07886	1.07989	1.08014	1.08047	1.064
DZP							
N ₂	1.11704	1.12275	1.12241	1.12430	1.12399	1.12431	1.0977
CN ⁻	1.19857	1.20484	1.20473	1.20566	1.20581	1.20605	1.177
NO ⁺	1.07736	1.08435	1.08431	1.08565	1.08576	1.08614	1.064
EFEKTY NETTO							
$\Delta R_e(\text{CCSD})$ $\Delta R_e(T_3)$ $\Delta R_e(T_3)$ $\Delta R_e(T_4)$ $\Delta R_e(T_4)$ $\Delta R_e(T_5)$							
cc-pVDZ							
N ₂	0.03552	0.00610	0.00566	0.00150	0.00136	0.00027	
CN ⁻	0.03130	0.00660	0.00638	0.00070	0.00096	0.00020	
NO ⁺	0.03815	0.00736	0.00712	0.00103	0.00128	0.00033	
DZP							
N ₂	0.03752	0.00571	0.00537	0.00189	0.00158	0.00032	
CN ⁻	0.03217	0.00627	0.00616	0.00093	0.00108	0.00024	
NO ⁺	0.04004	0.00699	0.00695	0.00134	0.00145	0.00038	

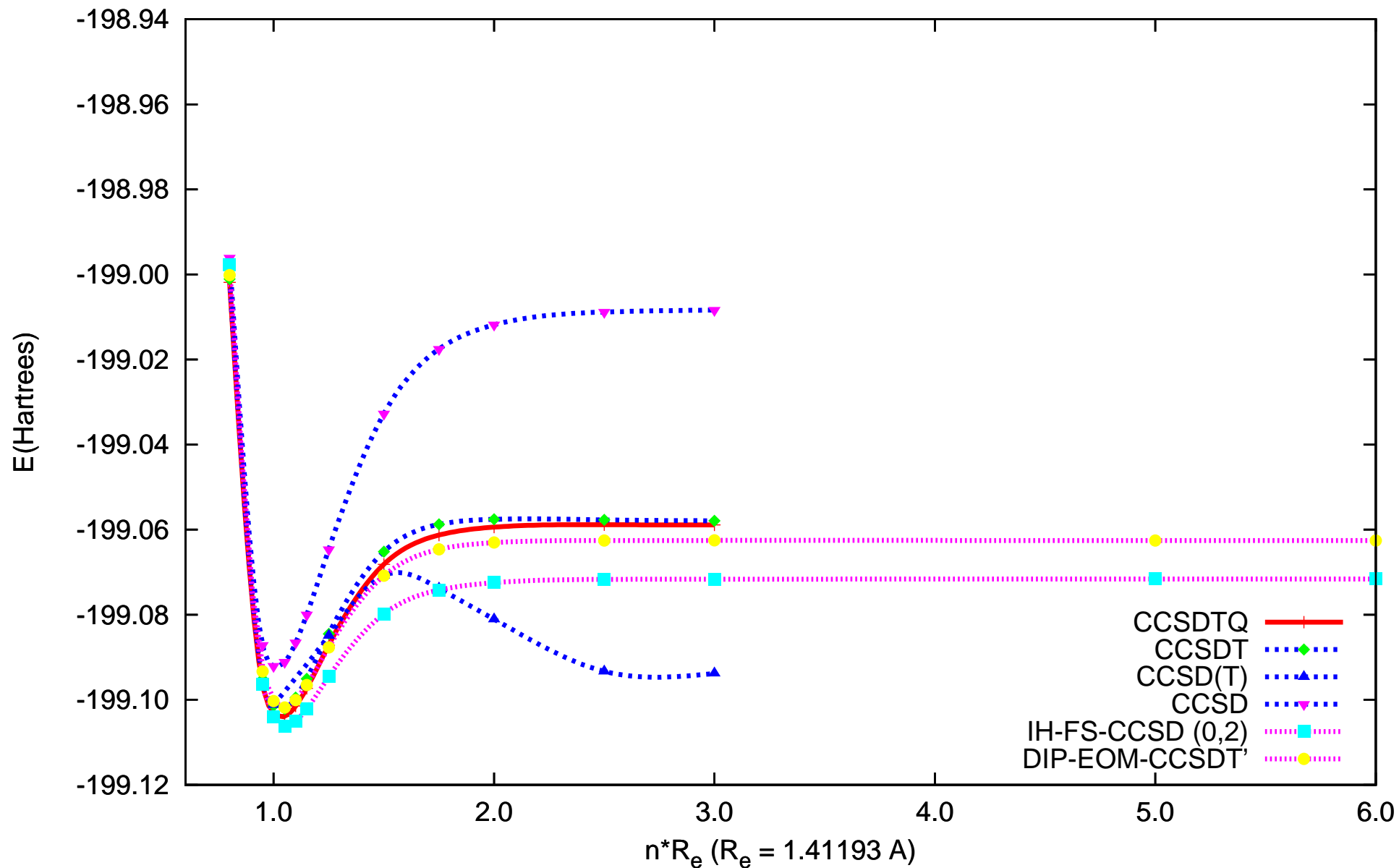
Częstości harmoniczne [cm^{-1}] dla N_2 , CN^- , NO^+ w bazach cc-pVDZ i DZP obliczone za pomocą różnych wariantów metody CC.

CC	SD	SD(T)	SDT	SDT(Q_f)	SDTQ	SDTQ(P_f)	Eksp.
cc-pVDZ							
N_2	2408.8	2339.1	2346.7	2324.7	2328.1	2323.8	2358.6
CN^-	2109.0	2049.0	2052.5	2045.0	2042.5	2039.7	2035
NO^+	2469.8	2372.6	2374.0	2361.1	2360.1	2353.9	2376.7
DZP							
N_2	2372.1	2308.9	2314.7	2288.8	2294.7	2289.9	2358.6
CN^-	2073.4	2018.2	2020.3	2011.5	2010.0	2007.3	2035
NO^+	2447.3	2356.6	2358.1	2342.1	2339.5	2332.4	2376.7
EFEKTY NETTO							
	$\Delta\omega$ (CCSD)	$\Delta\omega(T_3)$	$\Delta\omega(T_3)$	$\Delta\omega(T_4)$	$\Delta\omega(T_4)$	$\Delta\omega(T_5)$	
cc-pVDZ							
N_2	-349.6	-69.7	-62.1	-22.0	-18.6	-4.3	
CN^-	-243.6	-60.0	-56.5	-7.5	-10.0	-2.8	
NO^+	-407.5	-97.2	-95.8	-12.9	-13.9	-6.2	
DZP							
N_2	-354.6	-63.2	-57.4	-25.9	-20.0	-4.8	
CN^-	-238.0	-55.2	-53.1	-8.8	-10.3	-2.7	
NO^+	-417.4	-90.7	-89.2	-16.0	-18.6	-7.1	

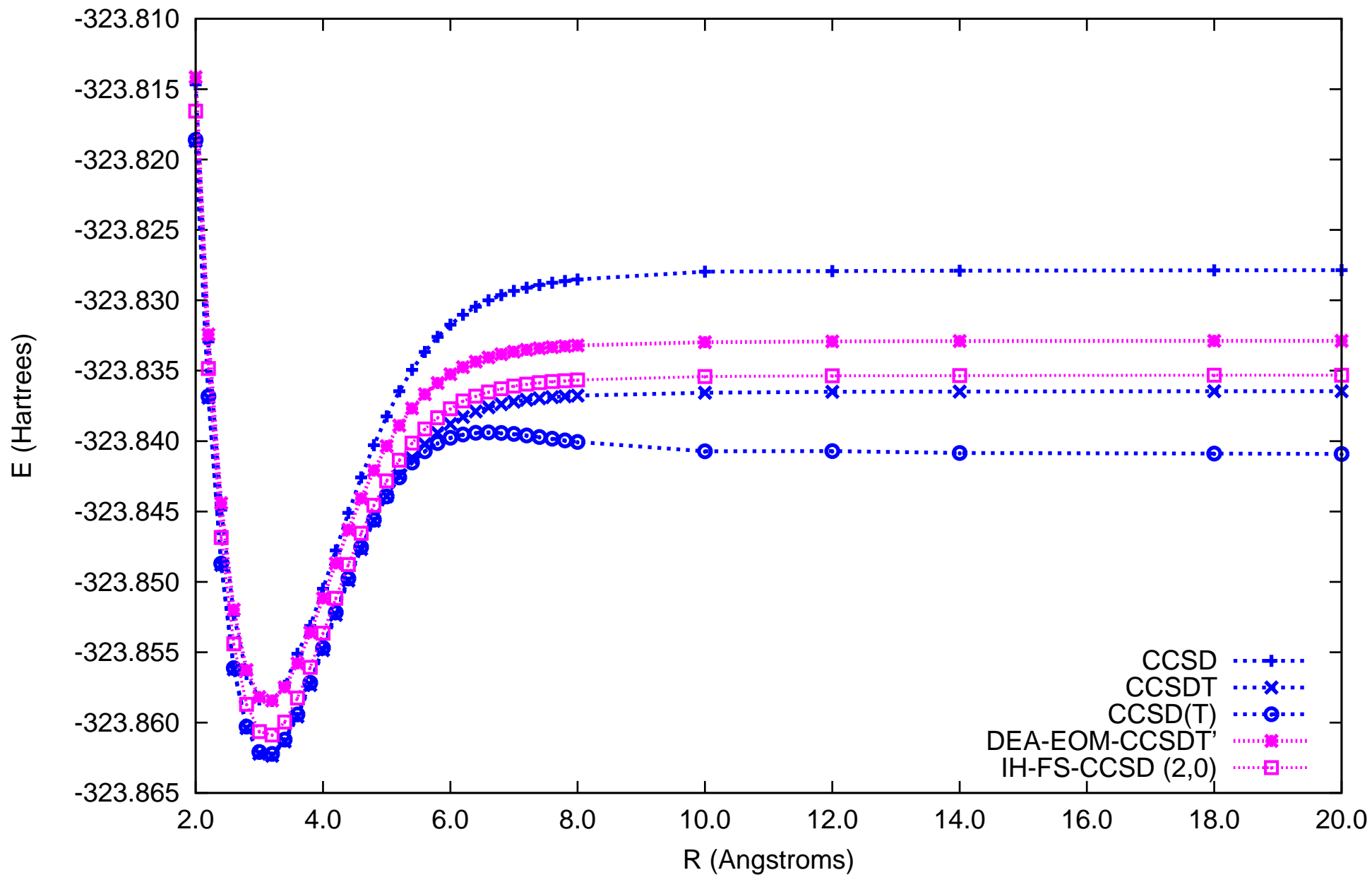
H₂O molecule
(cc-pVDZ basis set; all electrons were correlated)



F₂ molecule
(cc-pVDZ basis set; all electrons were correlated)



Na₂
(POL1 basis set; valence electrons were correlated)



HF molecule
(6-31G** basis set; core electrons were frozen)

