

Dekompozycja Tuckera w obliczeniach energii wzbudzeń cząsteczek chemicznych

Piotr Michalak

Promotor: **dr hab. Michał Lesiuk**

Elektronowe stany wzbudzone cząsteczek pełnią w chemii istotną rolę. Wzbudzenie cząsteczki wiąże się z redystrybucją gęstości elektronowej, czego konsekwencją jest zmiana jej reaktywności chemicznej. Istotne z praktycznego punktu widzenia jest również same zjawisko wzbudzenia i emisji energii, które wykorzystywane jest na przykład w diodach OLED. Wraz z rozwojem technologii opartych o te mechanizmy wzrasta zapotrzebowanie na dokładne i wydajne metody obliczeniowe dla stanów wzbudzonych.

Szeroko stosowana w chemii kwantowej jest metoda sprzężonych klasterów dla stanów wzbudzonych (EOM-CC). Problem wciąż jednak stanowi zastosowanie tej metody do stanów o znacznym charakterze wzbudzenia podwójnego. Powodem jest konieczność uwzględnienia w tym przypadku również wzbudzeń potrójnych, bez których energia wzbudzenia obarczona jest znacznym błędem. Metoda uwzględniająca wspomniane wzbudzenia (EOM-CCSDT) jest jednak bardzo droga pod względem obliczeniowym.

Celem niniejszej pracy była implementacja metody, która traktuje wzbudzenia potrójne w sposób przybliżony (EOM-CC3) z zastosowaniem dekompozycji tensorów. Zastosowano dekompozycję Tuckera, która została już wcześniej wykorzystana w kontekście chemii kwantowej, aby obniżyć koszt metody sprzężonych klasterów dla stanu podstawowego. Dekompozycja Tuckera dla amplitud potrójnych jest wyrażona równaniem:

$$R_{ijk}^{abc} = \sum_{XYZ} r_{XYZ} V_{ia}^X V_{jb}^Y V_{kc}^Z$$

Zastosowanie dekompozycji tensorów zmniejszyło formalny koszt obliczeniowy metody z N^7 do N^6 , gdzie litera N oznacza wymiar używanej bazy orbitali atomowych. Sprawdzono również dokładność otrzymanej metody względem nieskompresowanego EOM-CC3 przeprowadzając obliczenia pierwszej energii wzbudzenia dla szeregu niewielkich (od 2 do 6 atomów) cząsteczek.

Literatura:

- [1] Evans R., Douglas P., Burrow H., (Red.), Applied Photochemistry, Springer, 2014.
- [2] Watts J., Bartlett R., J. Chem. Phys. 1994, 101, 3073.
- [3] Paul A., Myhre R., Koch H., J. Chem. Theory Comput. 2021, 17, 117.
- [4] Tucker L., Implications of factor analysis of three-way matrices for measurement of change, w: Harris C., (Red.), Problems in Measuring Change, University of Wisconsin Press, Madison WI 1963.
- [5] Lesiuk M., J. Chem. Theory Comput. 2020, 16, 453.