



UNIwersytet
Warszawski

**WYDZIAŁ
FIZYKI**



Wysoce Dokładne Obliczenia *ab initio* Elektronowych Stanów Wzbudzonych Cząsteczki Helu

Dawid Dąbrowski¹, Marcin Gronowski¹, Michał Przybytek², Michał Tomza¹

¹*Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski*

²*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski*

AGENDA

01 MOTYWACJA I WSTĘP

02 METODOLOGIA

03 FUNKCJE BAZY

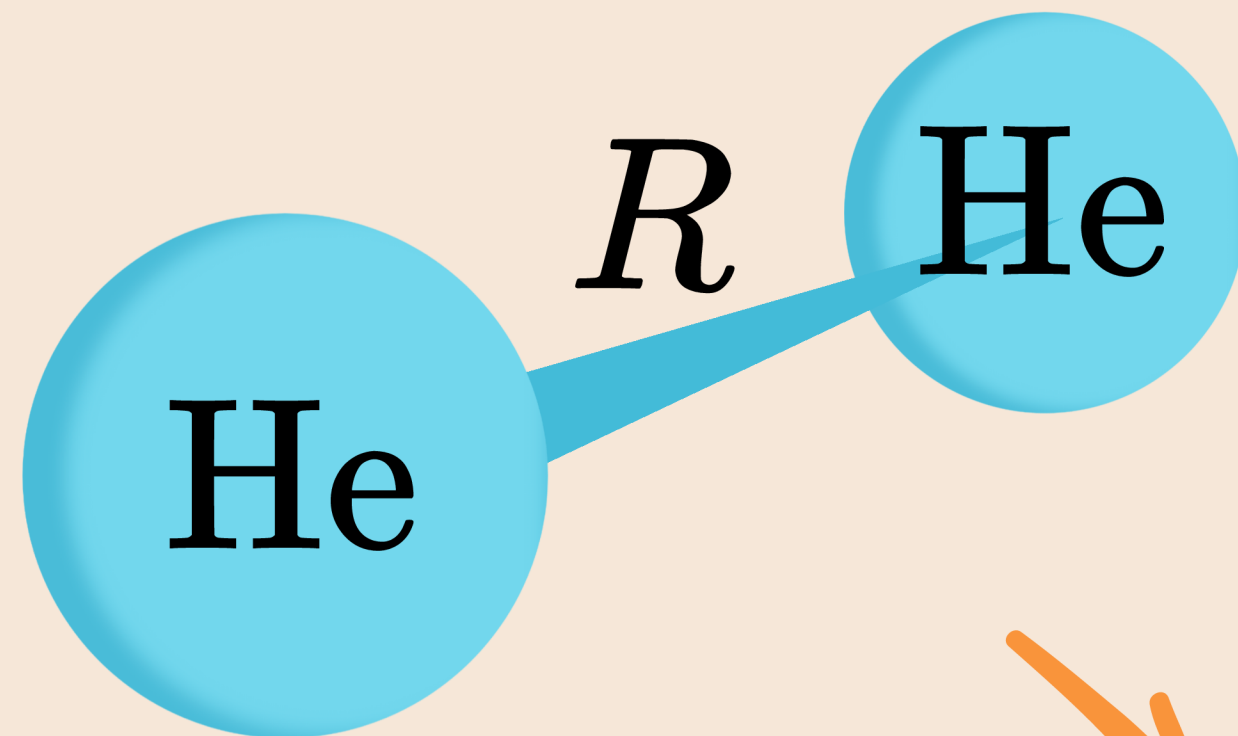
04 KRZYWE ENERGII
POTENCJALNEJ

05 ZBIEŻNOŚĆ I NIEPEWNOŚCI

06 OUTLOOK

07 PODZIĘKOWANIA

MOTYWACJA I WSTĘP



DLACZEGO CZĄSTECZKA HELU?

- prosty układ 4-elektronowy
- niezrównana dokładność obliczeń
- niewystarczające poprzednie wyniki

CO CHCEMY OSIĄGNAĆ?

- najwyższa dokładność obliczeń energetycznych
- interpretacja eksperymentów spektroskopowych
- weryfikacja Modelu Standardowego



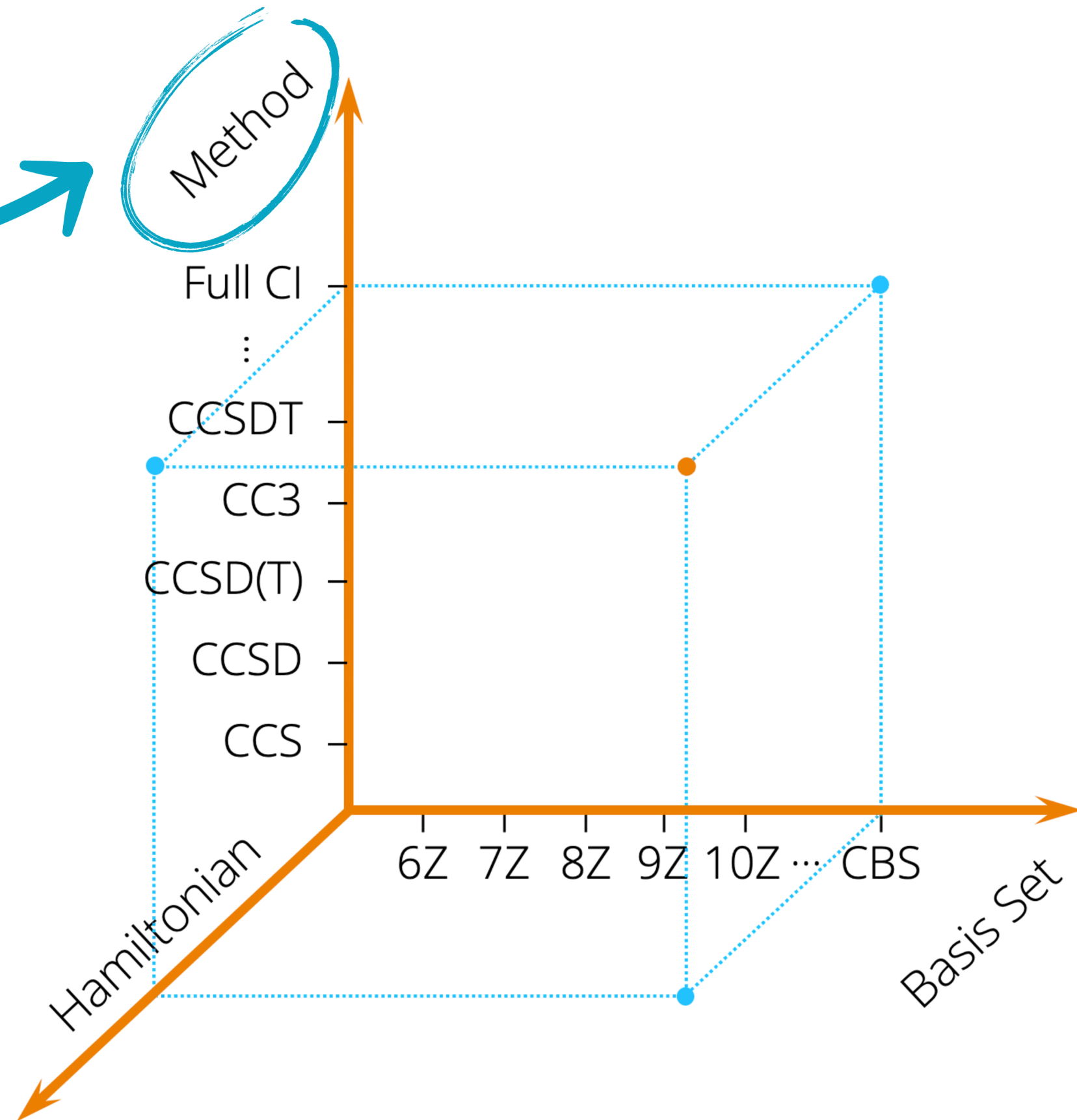
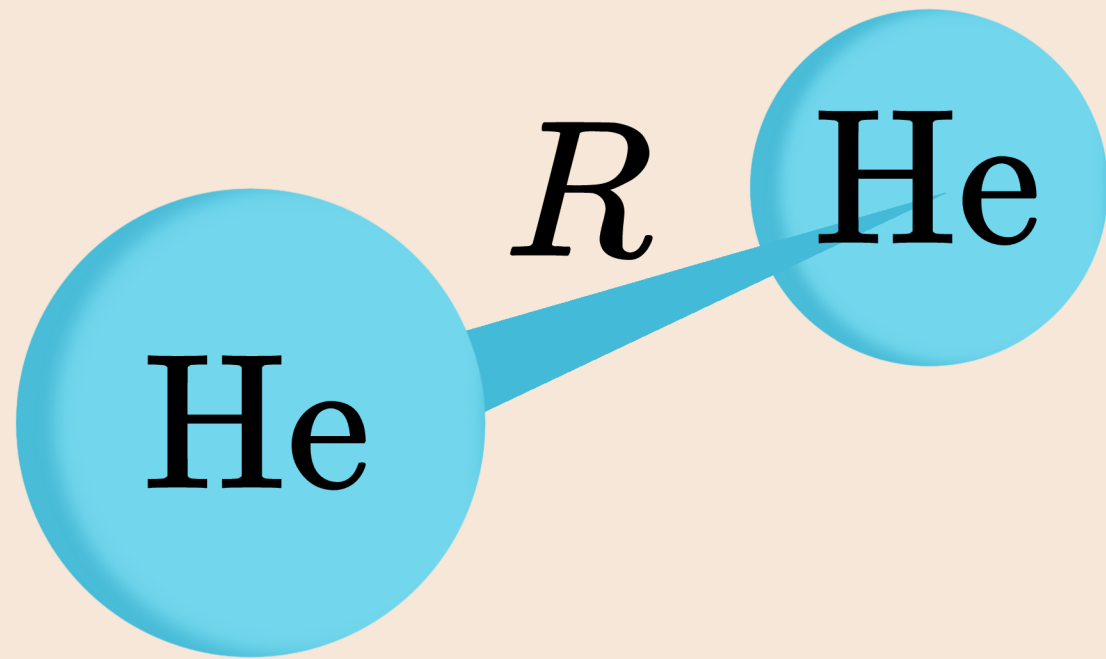
JAKIE SĄ ZASTOSOWANIA?

- ultrazimna fizyka kilku ciał
- wysokorozdzielcza spektroskopia laserowa
- chłodzenie laserowe układu



1	1.0080	H	Hydrogen	1s ¹
2	4.00260	He	Helium	1s ²
3	7.0	Li	Lithium	[He]2s ¹
4	9.012183	Be	Beryllium	[He]2s ²
5	10.81	B	Boron	[He]2s ² 2p ¹
6	12.011	C	Carbon	[He]2s ² 2p ²
7	14.007	N	Nitrogen	[He]2s ² 2p ³
8	15.999	O	Oxygen	[He]2s ² 2p ⁴
9	18.998	F	Fluorine	[He]2s ² 2p ⁵
10	20.18	Ne	Neon	[He]2s ² 2p ⁶
11	22.989	Na	Sodium	[Ne]3s ¹
12	24.305	Mg	Magnesium	[Ne]3s ²
13	26.981	Al	Aluminum	[Ne]3s ² 3p ¹
14	28.085	Si	Silicon	[Ne]3s ² 3p ²
15	30.973	P	Phosphorus	[Ne]3s ² 3p ³
16	32.06	S	Sulfur	[Ne]3s ² 3p ⁴
17	35.45	Cl	Chlorine	[Ne]3s ² 3p ⁵
18	39.9	Ar	Argon	[Ne]3s ² 3p ⁶
19	39.0983	K	Potassium	[Ar]4s ¹
20	40.08	Ca	Calcium	[Ar]4s ²
21	44.95591	Sc	Scandium	[Ar]3d ¹ 4s ²
22	47.867	Ti	Titanium	[Ar]3d ² 4s ²
23	50.9415	V	Vanadium	[Ar]3d ³ 4s ²
24	51.996	Cr	Chromium	[Ar]3d ⁵ 4s ¹
25	54.93804	Mn	Manganese	[Ar]3d ⁵ 4s ²
26	55.84	Fe	Iron	[Ar]3d ⁶ 4s ²
27	58.93319	Co	Cobalt	[Ar]3d ⁷ 4s ²
28	58.693	Ni	Nickel	[Ar]3d ⁸ 4s ²
29	63.55	Cu	Copper	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
30	65.4	Zn	Zinc	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²
31	69.723	Ga	Gallium	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹
32	72.63	Ge	Germanium	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²
33	74.92159	As	Arsenic	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³
34	78.97	Se	Selenium	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
35	79.90	Br	Bromine	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵
36	83.80	Kr	Krypton	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶
37	85.468	Rb	Rubidium	[Kr]5s ¹
38	87.62	Sr	Strontium	[Kr]5s ²
39	88.90584	Y	Yttrium	[Kr]4d ¹ 5s ²
40	91.22	Zr	Zirconium	[Kr]4d ² 5s ²
41	92.90637	Nb	Niobium	[Kr]4d ⁴ 5s ¹
42	95.95	Mo	Molybdenum	[Kr]4d ⁵ 5s ¹
43	96.90636	Tc	Technetium	[Kr]4d ⁵ 5s ²
44	101.1	Ru	Ruthenium	[Kr]4d ⁷ 5s ¹
45	102.9055	Rh	Rhodium	[Kr]4d ⁸ 5s ¹
46	106.42	Pd	Palladium	[Kr]4d ¹⁰
47	107.868	Ag	Silver	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹
48	112.41	Cd	Cadmium	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²
49	114.818	In	Indium	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹
50	118.71	Sn	Tin	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²
51	121.760	Sb	Antimony	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³
52	127.6	Te	Tellurium	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴
53	126.9045	I	Iodine	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵
54	131.29	Xe	Xenon	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶
55	132.90	Cs	Cesium	[Xe]6s ¹
56	137.33	Ba	Barium	[Xe]6s ²
57	178.49	Hf	Hafnium	[Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²
72	180.9479	Ta	Tantalum	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
73	183.84	W	Tungsten	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
74	186.207	Re	Rhenium	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²
75	187.04	Os	Osmium	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²
76	190.2	Ir	Iridium	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²
77	192.22	Pt	Platinum	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
78	195.08	Au	Gold	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
79	196.96	Hg	Mercury	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
80	200.59	Tl	Thallium	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ² 6p ¹
81	204.383	Pb	Lead	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ² 6p ²
82	207	Bi	Bismuth	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ² 6p ³
83	208.98	Po	Polonium	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ² 6p ⁴
84	209	At	Astatine	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ² 6p ⁵
85	209	Rn	Radon	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ² 6p ⁶
86	222.01	Fr	Francium	[Rn]7s ¹
87	223.01	Ra	Radium	[Rn]7s ²
88	226.02	Ac	Actinium	[Rn]6d ¹ 7s ²
89	227.02	Th	Thorium	[Rn]6d ² 7s ²
90	232.038	Pa	Protactinium	[Rn]5f ² 6d ¹ 7s ²
91	231.03	U	Uranium	[Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ²
92	238.0289	Np	Neptunium	[Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ²
93	237.04	Pu	Plutonium	[Rn]5f ⁶ 7s ²
94	244.06	Am	Americium	[Rn]5f ⁷ 7s ²
95	243.06	Cm	Curium	[Rn]5f ⁸ 7s ²
96	247.07	Bk	Berkelium	[Rn]5f ⁹ 7s ²
97	247.07	Cf	Californium	[Rn]5f ¹⁰ 7s ²
98	251.07	Es	Einsteinium	[Rn]5f ¹¹ 7s ²
99	252.0830	Fm	Fermium	[Rn]5f ¹² 7s ²
100	257.0	Md	Mendelevium	[Rn]5f ¹³ 7s ²
101	258.0	No	Nobelium	[Rn]5f ¹⁴ 7s ²
102	259.1	Lr	Lawrencium	[Rn]5f ¹⁴ 7s ² 7p ¹
103	261.1			

METODOLOGIA *NIEPEWNOŚĆ TEORETYCZNA*



METODOLOGIA *PODSTAWY TEORETYCZNE*

Przybliżenie *Adiabatyczne* \supseteq *Borna-Oppenheimera*

- Rozdzielenie ruchu jąder i elektronów
- Nieskończenie ciężkie jądra atomowe

$$|\Psi_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle \approx |\Psi_{\text{nuc}}(\mathbf{R})\rangle \otimes |\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$$

$$\hat{H}|\Psi(\mathbf{r})\rangle = E|\Psi(\mathbf{r})\rangle$$

Metoda *Hartree-Fock (HF)*

- Wyznacznik Slatera
- Funkcja falowa jedno-wyznacznikowa
- Teoria pola średniego (SCF)

$$|\Phi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |\varphi_1(1)\rangle & |\varphi_2(1)\rangle & \cdots & |\varphi_n(1)\rangle \\ |\varphi_1(2)\rangle & |\varphi_2(2)\rangle & \cdots & |\varphi_n(2)\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ |\varphi_1(n)\rangle & |\varphi_2(n)\rangle & \cdots & |\varphi_n(n)\rangle \end{vmatrix}$$

$$|\Phi_0\rangle = \left(\prod_{i \leq F} \hat{a}_i^\dagger \right) |\text{vac}\rangle$$

Spinorbital

- Obraz w pierwszej i drugiej kwantyzacji

METODOLOGIA COMPOSITE APPROACH

Metoda Pełnego Oddziaływania Konfiguracji (FCI)

- Metoda wariacyjna
- Wkład wszystkich możliwych konfiguracji elektronowych w danej przestrzeni Hilberta
- **Wartość dokładna** w danej bazie funkcyjnej

$$|\Psi_{\text{FCI}}\rangle = (1 + \hat{C})|\Phi_0\rangle$$

$$\hat{C} = \sum_{ai} C_i^a \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i + \sum_{abij} C_{ij}^{ab} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i + \dots$$

Operator korelacji

Full CI Skalowalność rozmiarowa

Liczba orbitali

Liczba wyznaczników Slatera

$$N_{det} = \underbrace{\binom{M}{N_\alpha}}_{\text{Elektrony } \alpha} \underbrace{\binom{M}{N_\beta}}_{\text{Elektrony } \beta} \sim (M!)^2$$

METODOLOGIA *COMPOSITE APPROACH*

Metoda *Sprzężonych Klasterów (CC)*

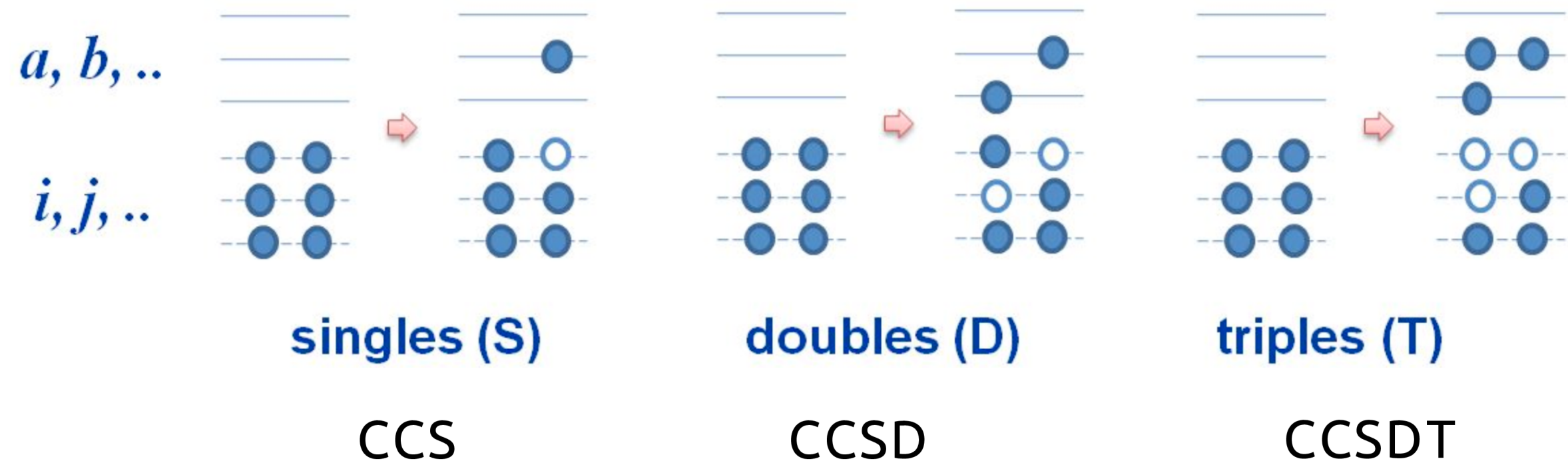
$$|\Psi_{CC}\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle$$

$$\hat{T} = \sum_n \hat{T}_n$$

$$\hat{T}_n = \sum_{i_1, \dots, i_n} \sum_{a_1, \dots, a_n} t_{a_1, \dots, a_n}^{i_1, \dots, i_n} \hat{a}_{a_1}^\dagger \cdots \hat{a}_{a_n}^\dagger \hat{a}_{i_1} \cdots \hat{a}_{i_n}$$

- Wyznacznik Slatera jako stan referencyjny
- Efekty korelacyjne
- Niewariacyjna implementacja metody

- CCSD
- CCSD(T)
- *Equation-of-Motion* CC3 (EOM-CC3)
- CCSDT



METODOLOGIA *COMPOSITE APPROACH*

Metoda *Sprzężonych Klasterów (CC)*

- Wyznacznik Slatera jako stan referencyjny
- Efekty korelacyjne
- Niewariacyjna implementacja metody

- CCSD
- CCSD(T)
- *Equation-of-Motion* CC3 (EOM-CC3)
- CCSDT

$$|\Psi_{\text{CC}}\rangle = e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle$$

$$\hat{T} = \sum_n \hat{T}_n$$

$$\hat{T}_n = \sum_{i_1, \dots, i_n} \sum_{a_1, \dots, a_n} t_{a_1, \dots, a_n}^{i_1, \dots, i_n} \hat{a}_{a_1}^\dagger \cdots \hat{a}_{a_n}^\dagger \hat{a}_{i_1} \cdots \hat{a}_{i_n}$$

$$E = \langle \Phi_0 | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle$$

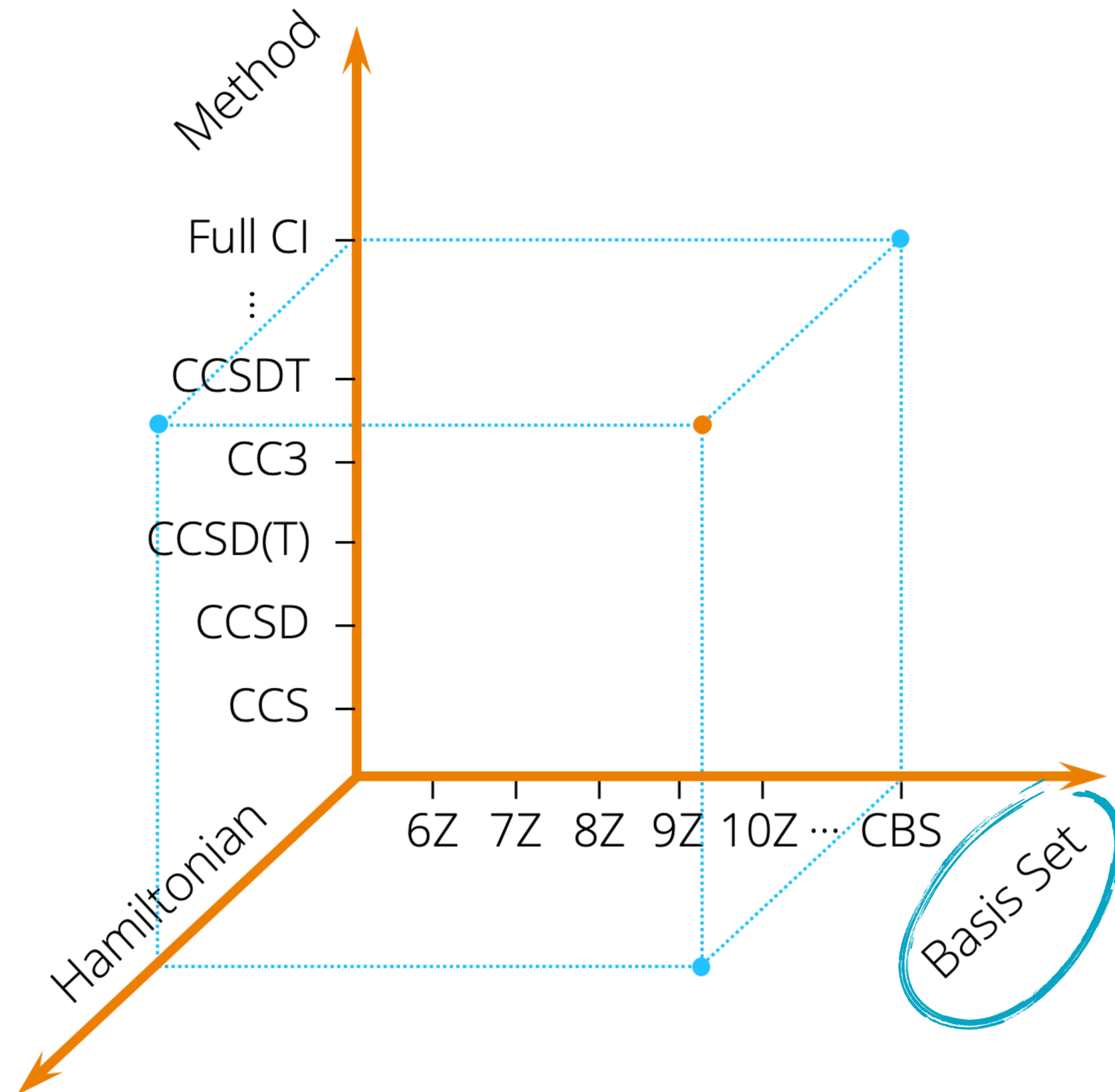
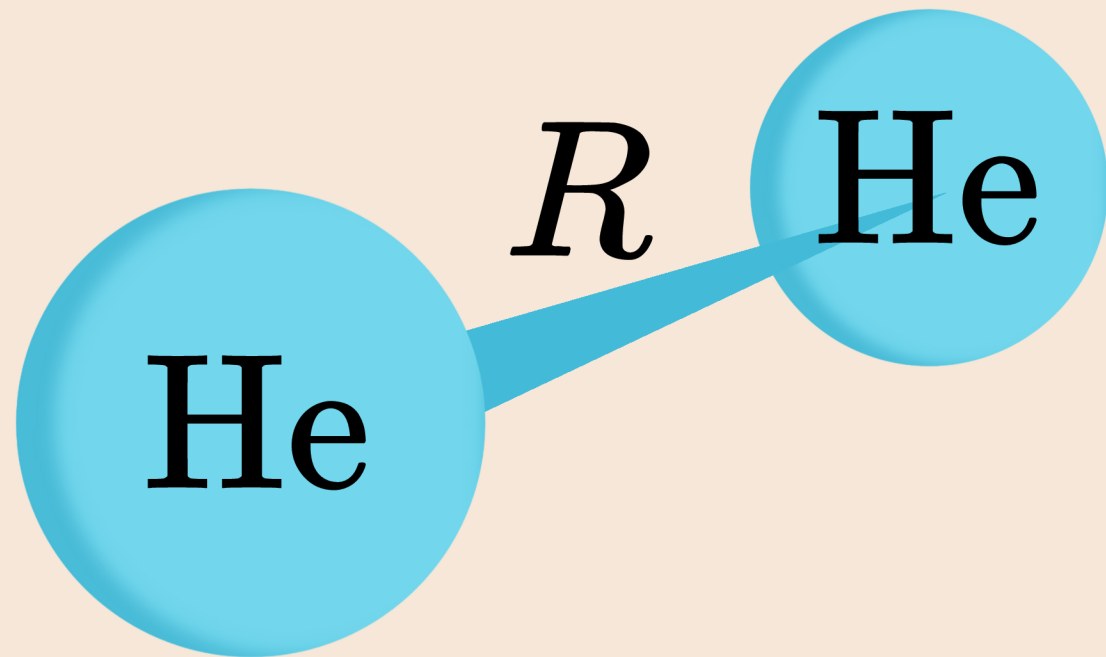
$$\langle \Phi_i^a | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle = 0$$

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

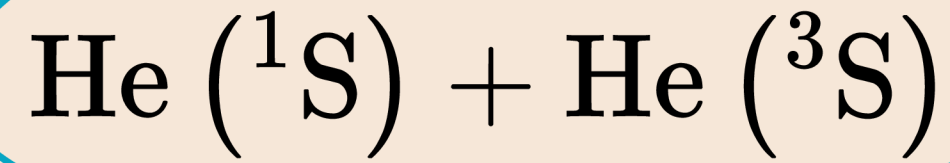
Równania CC

⋮

FUNKCJE BAZY *NIEPEWNOŚĆ TEORETYCZNA*



FUNKCJE BAZY



cardinal number

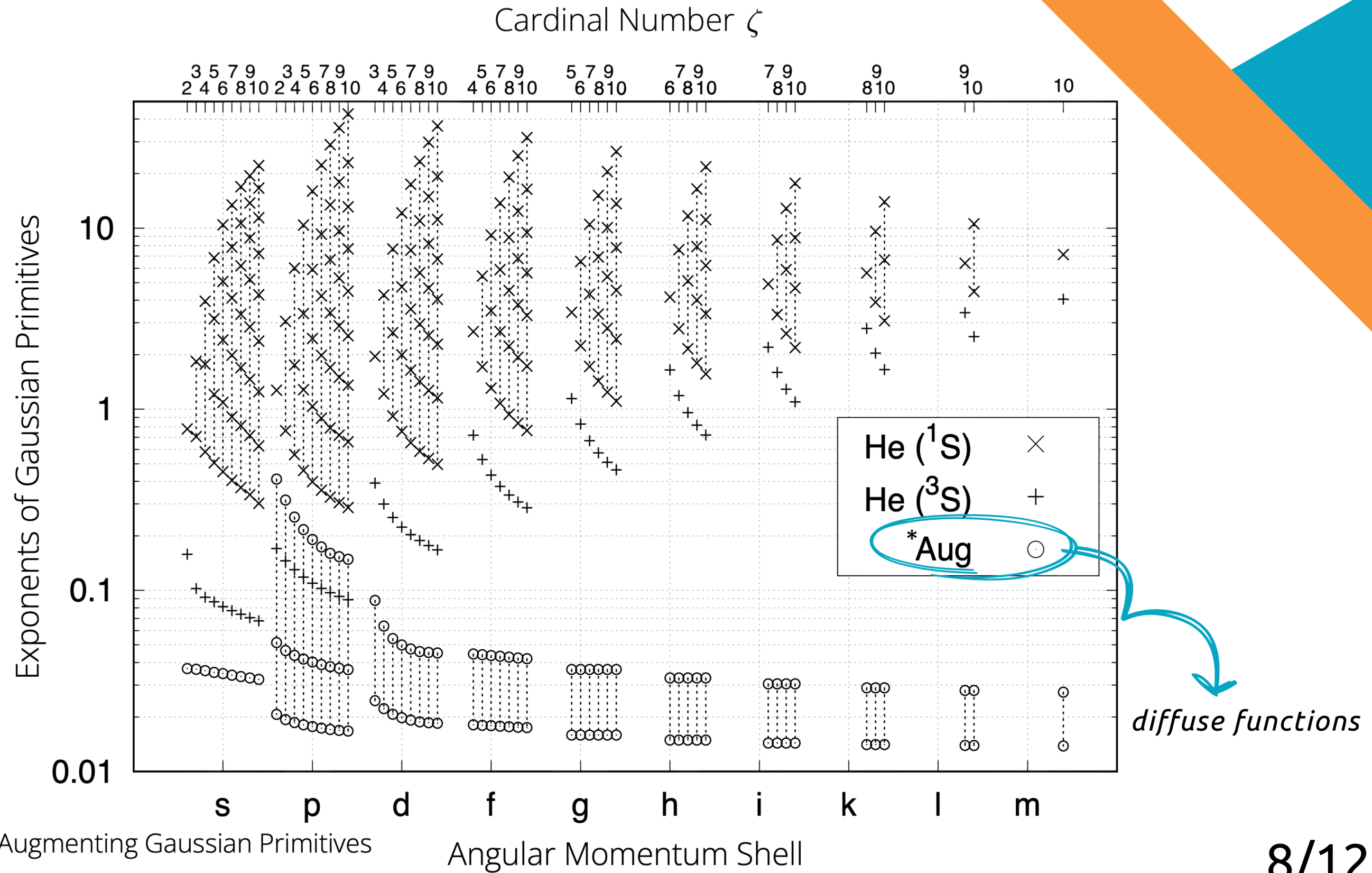
cc-pV ζ Z

valence

polarized

correlation-consistent

$$\zeta \in \mathbb{Z} \cap [2, 10]$$

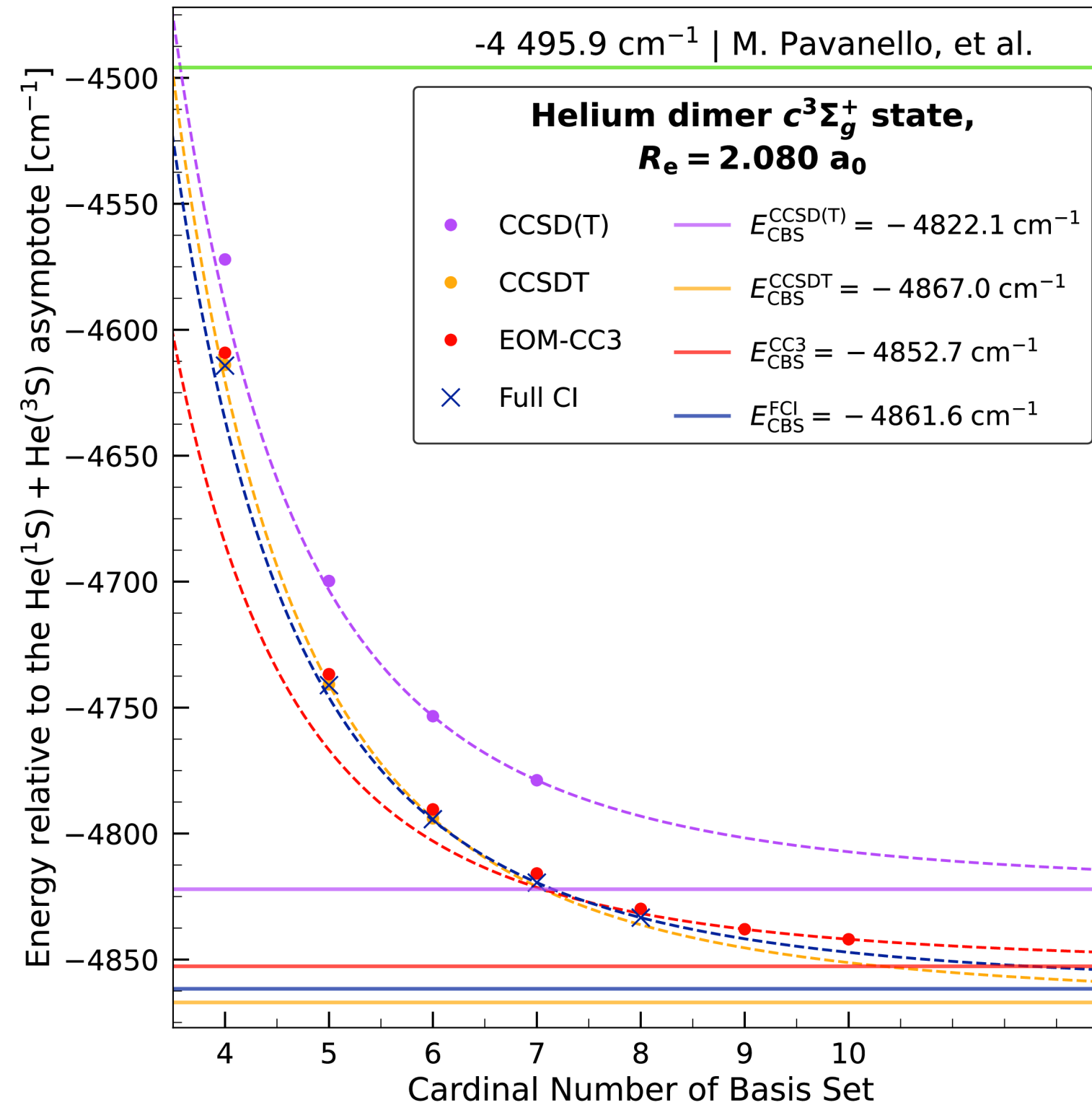
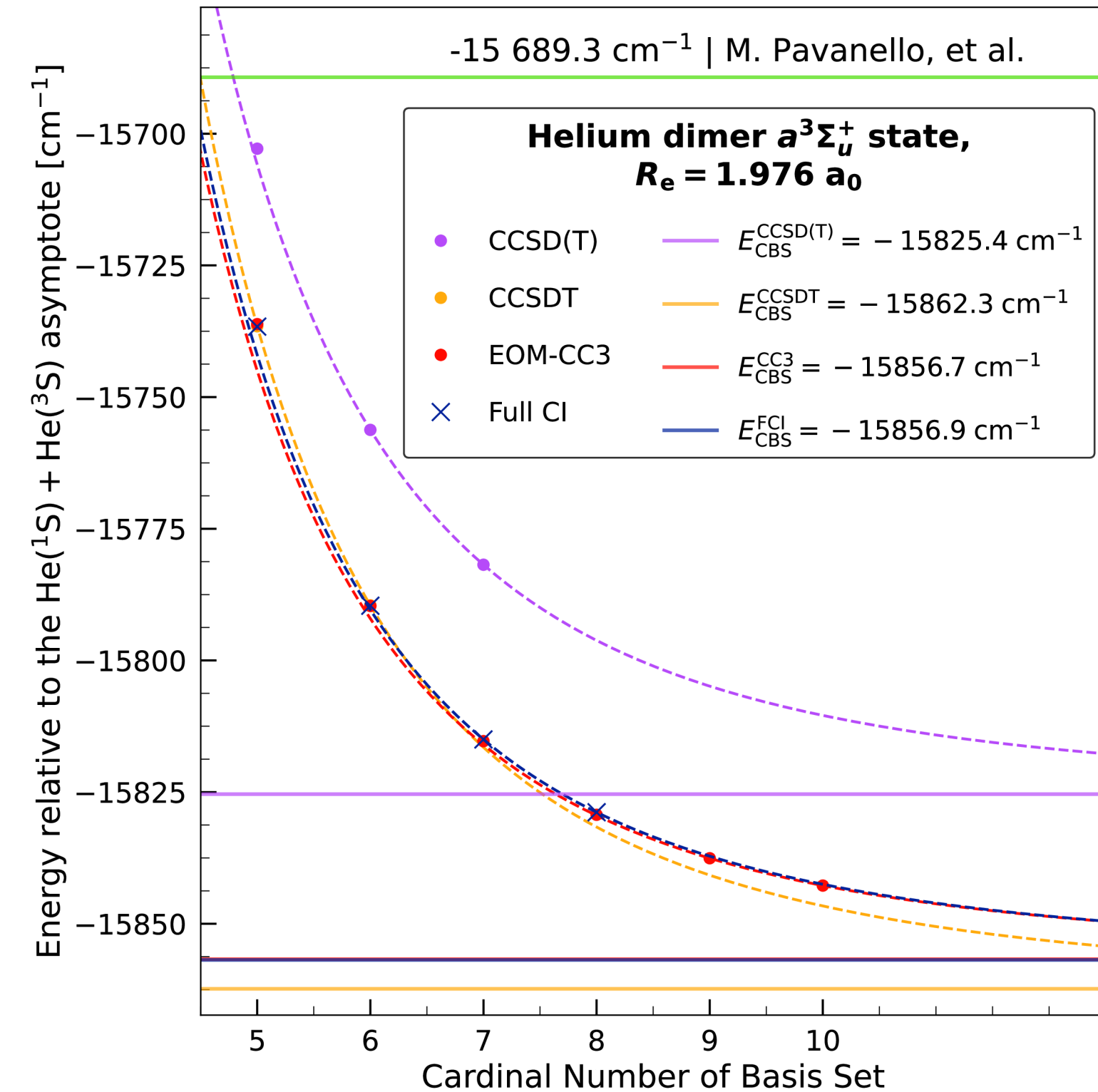


Tab. Liczba wyznaczników i orbitali w obliczeniach Full CI w zależności od bazy funkcyjnej.

Cardinal Number	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Number of Determinants	$4.82 \cdot 10^5$	$1.06 \cdot 10^7$	$1.18 \cdot 10^8$	$8.50 \cdot 10^8$	$4.50 \cdot 10^9$	$1.90 \cdot 10^{10}$	$6.80 \cdot 10^{10}$	$2.13 \cdot 10^{11}$	$6.00 \cdot 10^{11}$
Number of Orbitals	42	90	164	268	406	582	800	1064	1378

ZBIEŻNOŚĆ ENERGII I NIEPEWNOŚĆ

1.0 cm⁻¹
(0.006% – 0.02%)
(0.0000897%)



Niepewność energii całkowitej

$$V_{\zeta}^{BO} = V_{CBS}^{BO} + \frac{A}{\zeta^3}$$

Complete Basis Set Limit

KRZYWE ENERGII POTENCJALNEJ

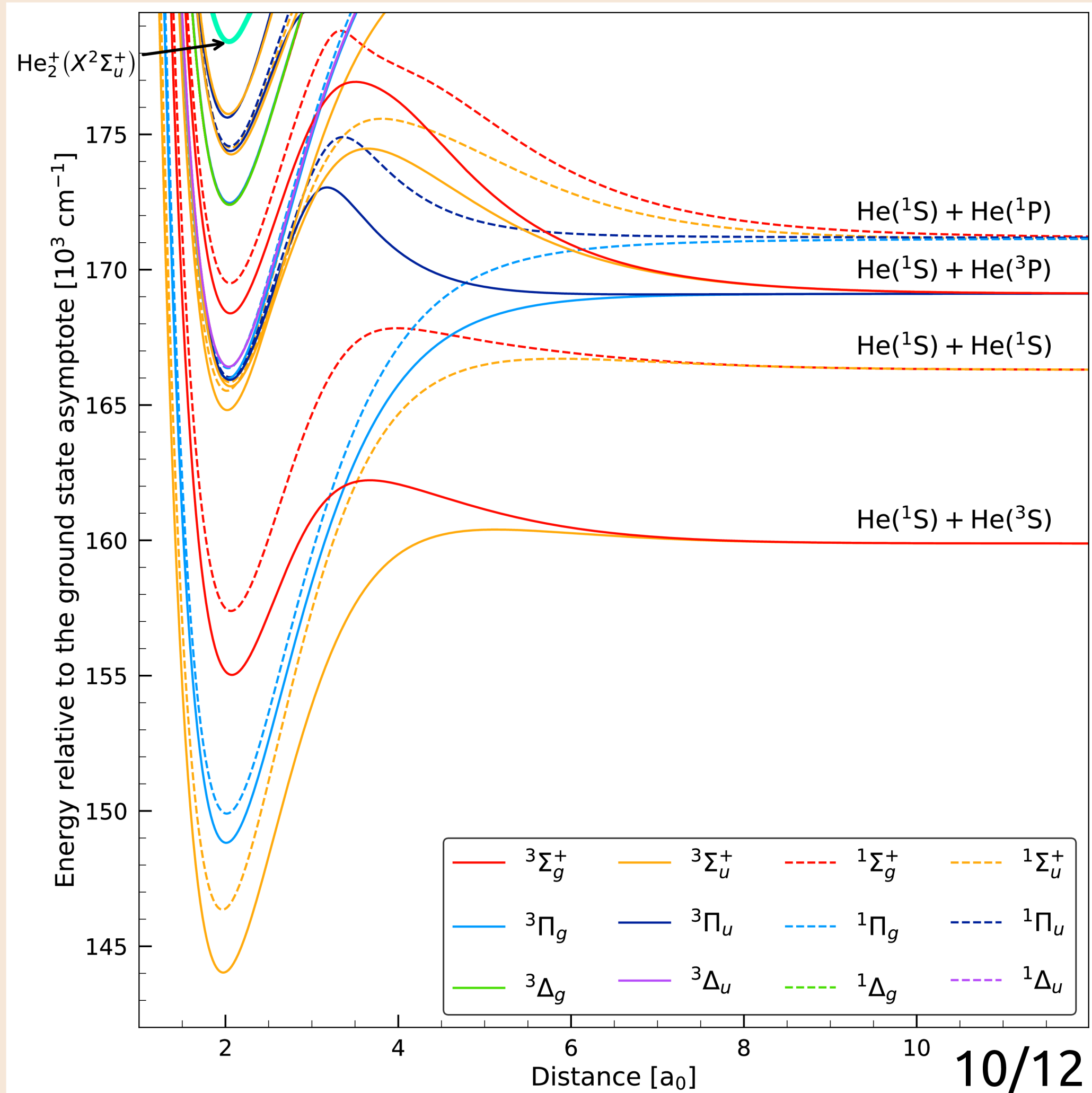


Rozmiar bazy funkcyjnej

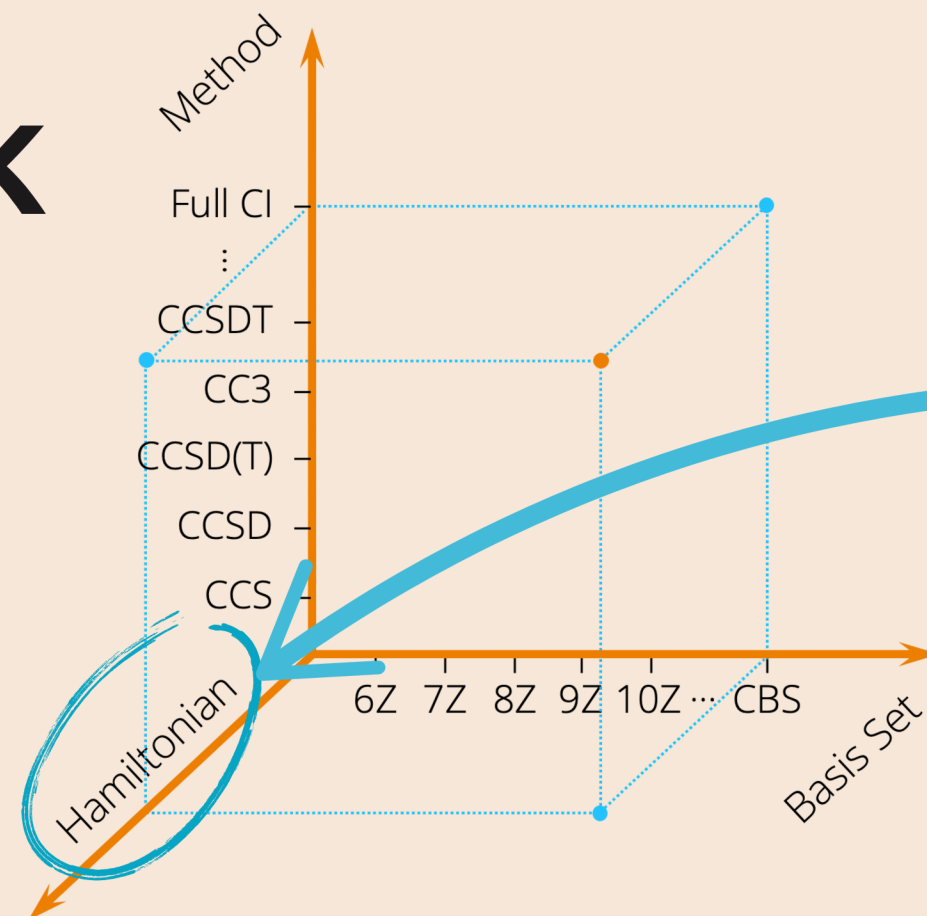
do 8Z w EOM-CC3

do 7Z w Full CI

Zgodność z danymi spektroskopowymi
dla atomów helu



OUTLOOK



Stan obecny

- Obliczenia poprawek:
 - relatywistycznych
 - adyabatycznych
- Obliczenia w wyższych bazach funkcyjnych, metoda CC3:
 - dla dwóch punktów w cc-pV10Z
 - dla krzywych z 4 pierwszymi asymptot w cc-pV8Z
 - dla stanów $a^3\Sigma_u$, $b^3\Pi_g$, $c^3\Sigma_g$ w cc-pV9Z

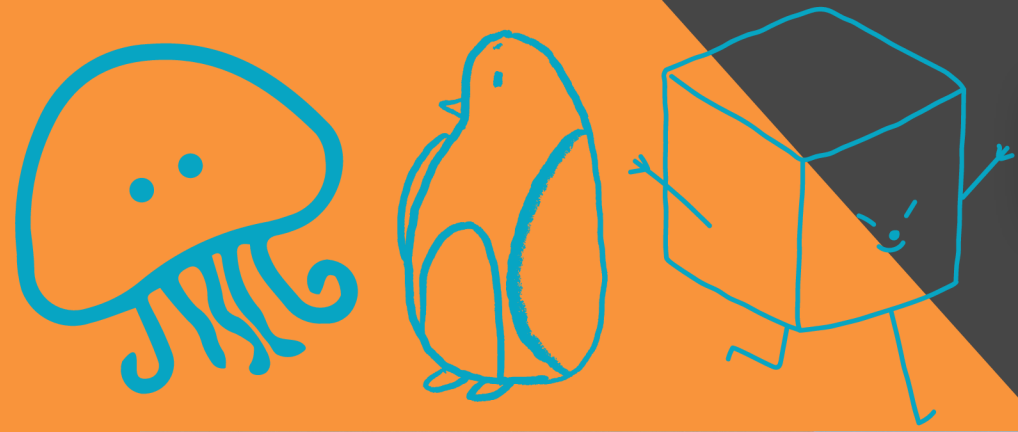
**Najwyższy poziom dokładności dla
wzbudzonych stanów elektronowych
cząsteczki He₂**

Możliwości oraz dalsze obliczenia

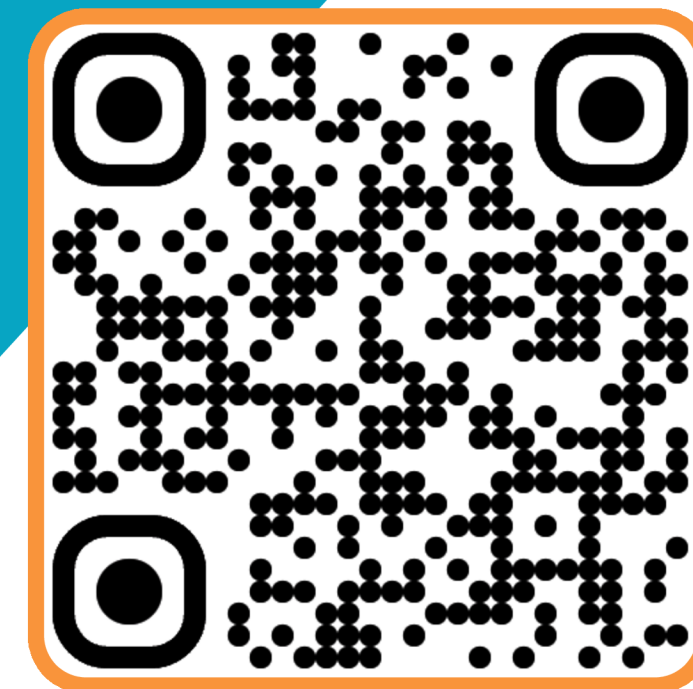
- Czynniki Francka-Condon (FCF)
- Wyższe stany rydbergowskie dimeru Helu
- Jon molekularny helu He₂⁺

Przyszłe eksperymenty spektroskopowe

- ETH Zürich, *Prof. Dr Frédéric Merkt*
- Vrije University of Amsterdam, *Dr Maximilian Beyer*



Dziękuję za uwagę!



Quantum Molecular Systems

Tomza Research Group on Theoretical AMO Physics

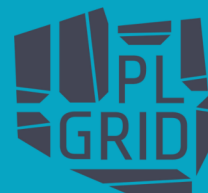


d.dabrowsk12@student.uw.edu.pl



[linkedin.com/in/dkdabrowski](https://www.linkedin.com/in/dkdabrowski)

We gratefully acknowledge Polish high-performance computing infrastructure PLGrid (HPC Center: ACK Cyfronet AGH) for providing computer facilities and support within computational grants no. PLG/2023/016878 and PLG/2024/017527



Funded by
the European Union

QuantMol/101042989



European Research Council
Established by the European Commission



NATIONAL SCIENCE CENTRE
POLAND

2020/38/E/ST2/00564