

Streszczenie pracy doktorskiej

Temat pracy: **Metoda sprzężonych klasterów w zastosowaniu do opisu wysokospinowych stanów wzbudzonych dla neutralnych i zjonizowanych stanów referencyjnych**

Autor: mgr Łukasz Lupa

Promotor: prof. dr hab. Monika Musiał

W ramach niniejszej pracy opracowano nowe metody obliczeniowe chemii kwantowej, oparte na teorii sprzężonych klasterów (CC), przeznaczone do opisu wysokospinowych stanów wzbudzonych, przede wszystkim trypletów i kwintetów. Nowatorskość zastosowanego podejścia polega na tym, że po raz pierwszy w literaturze wyprowadzono i zastosowano w obliczeniach równania odnoszące się do wysokospinowych składowych trypletów ($S_z = 1$) i kwintetów ($S_z = 2$) zamiast tradycyjnego sformułowania, w którym stany trypletowe i kwintetowe wyznaczane są równocześnie ze stanami singletowymi (dla wartości $S_z = 0$). Podejście zrealizowane w niniejszej pracy prowadzi do prostszych równań (w niektórych przypadkach radykalnie prostszych) i mniejszej liczby amplitud do wyznaczenia. W obliczeniach wykorzystano metodę równań ruchu (EOM), która w połączeniu z teorią sprzężonych klasterów stanowi skuteczne narzędzie opisu stanów wzbudzonych.

Rozważono trzy różne strategie zastosowania metody EOM w obliczeniach. Pierwsza dotyczy standardowego sformułowania, oznaczanego zwykle jako EE-EOM (*z ang.* Excitation Energy), w którym operator EOM jest operatorem wzbudzeń elektronowych (jednokrotnych i dwukrotnych), przy czym w niniejszym ujęciu generowane są – z zamkniętopowłokowego stanu podstawowego – konfiguracje trypletowe lub kwintetowe. W drugim sformułowaniu operator EOM odpowiada za przyłączenie do układu referencyjnego dwóch elektronów, któremu ewentualnie towarzyszą również standardowe wzbudzenia. Metoda ta nosi akronim DEA-EOM (*z ang.* Double Electron Attachment) i jest przydatna w sytuacji, kiedy stan referencyjny odnosi się do dwudodatniego jonu (wtedy metoda DEA-EOM opisuje układ neutralny). To podejście jest szczególnie użyteczne przy wyznaczaniu krzywych energii potencjalnej, np. dla dimerów metali alkalicznych, gdzie zamkniętopowłokowa cząsteczka, np. Na_2 , dysocjuje na otwartopowłokowe fragmenty (atomy sodu). Metoda DEA umożliwia przyjęcie jako stan referencyjny układu Na_2^{+2} dysocjującego na fragmenty zamkniętopowłokowe ($\text{Na}_2^{+2} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Na}^+$), który po dołączeniu dwóch elektronów odtwarza w całym zakresie odległości międzyatomowych poprawną energię cząsteczki neutralnej. W ramach niniejszej pracy wyprowadzono i zaprogramowano równania odnoszące się do stanów trypletowych ($S_z = 1$) i kwintetowych ($S_z = 2$) formalizmu DEA-EOM.

Trzecie sformułowanie metody EOM opisuje sytuację, w której na poziomie EOM dokonuje się usunięcia dwóch elektronów, stąd nazwa metody DIP-EOM (*z ang.* Double

Ionization Potential). Takie podejście musi być przywołane w sytuacjach, kiedy stan referencyjny zawiera dwa nadmiarowe elektrony. Dla metody DIP-EOM w niniejszej rozprawie opracowano i zastosowano równania odnoszące się do stanów wysokospinowych: trypletów i kwintetów na zasadzie analogicznej jak w pozostałych dwóch przypadkach.

Główną zaletą opracowanych metod jest to, że oparte są na funkcji RHF (Restricted Hartree-Fock) a nie UHF (Unrestricted Hartree-Fock), dzięki temu omijane są znane problemy związane ze sformułowaniem UHF. Generalnie podejście zaproponowane w niniejszej pracy obniża w sposób znaczący koszt obliczeń. Największy zysk uzyskuje się dla przypadku $S_z = 2$. Liczba diagramów w porównaniu z modelem dla $S_z = 0$ drastycznie maleje: z dwudziestu jeden wkładów do zaledwie czterech (w przypadku DIP i DEA) lub z dwudziestu sześciu do pięciu (w przypadku EE).

Nowo opracowane metody zostały zastosowane do scharakteryzowania trypletowych i kwintetowych stanów wzbudzonych dla kilku wybranych układów. I tak metodą EE-EOM-CC wyznaczono krzywe energii potencjalnej oraz energie wzbudzeń dla cząsteczki C_2 . Metodę DEA-EOM-CC wykorzystano do wyznaczenia krzywych energii potencjalnej dla stanów trypletowych cząsteczki Na_2 i stanów kwintetowych cząsteczki B_2 . Metoda ta okazała się przydatna także do opisu stanów wzbudzonych atomów węgla i krzemu (tryplety i kwintety). Z kolei na podstawie obliczeń DIP-EOM-CC udano się uzyskać poprawny opis zależności energii cząsteczki diazenu w funkcji kąta skręcenia, tak dla stanu podstawowego jak i dla stanów wzbudzonych. Generalnie nowo opracowane metody stwarzają interesujące możliwości precyzyjnego opisu stanów wzbudzonych niedostępnych lub trudnodostępnych metodami standardowymi obecnymi w literaturze.