

21 stycznia 2018

Mgr inż. Michał Lesiuk  
Pracownia Chemii Kwantowej  
Wydział Chemii  
Uniwersytet Warszawski  
lesiuk@tiger.chem.uw.edu.pl

AUTOREFERAT ROZPRAWY DOKTORSKIEJ ZATYTUŁOWANEJ

**Analytical two-centre integrals in the basis set of Slater-type orbitals and explicitly correlated functions**

tytuł w języku polskim

**Analityczne dwucentrowe całki w bazie orbitali Slatera i funkcji jawnie skorelowanych**

Promotor: prof. dr hab. Robert Moszyński

Ultrazimne molekuly, tj. molekuly schłodzone do temperatur poniżej 1 mK, stanowią zupełnie nowe pole badawcze na granicy chemii i fizyki. Wiele fascynujących zastosowań ultrazimnych molekuł zostało opublikowane w literaturze w kontekście dokładnej spektroskopii, poszukiwań efektów fizycznych poza Modelem Standardowym, kontroli reakcji chemicznych i wielu innych. Większość eksperymentów przeprowadzanych z użyciem zimnych molekuł wymaga pewnej formy wsparcia teoretycznego. Ta reguła stosuje się zarówno na etapie projektowania nowych eksperymentów, jak i interpretacji już istniejących. Metody teoretyczne używane w tym celu muszą spełniać szereg ważnych wymagań m.in. muszą być stosowalne do lekkich i ciężkich atomów, a także muszą być dokładne i dawać wiarygodne wyniki.

Głównym celem niniejszej pracy jest zastosowanie orbitali Slatera do obliczeń *ab initio* układów dwuatomowych, które są bardzo często badane w reżimie ultrazimnym. Orbitale Slatera stanowią naturalną bazę dla rozwinięcia funkcji falowej wieloelektronowych atomów i molekuł. Orbitale te wywodzą się z dokładnego analitycznego rozwiązania równania Schrödingera dla atomu wodoru i posiadają szereg

optymalnych własności analitycznych np. ostrze w położeniu jądra i prawidłowy zanik dalekozasięgowy. W związku z tym można oczekiwać istotnych korzyści w dokładności i wydajności obliczeń jeśli orbitale Slatera zastosuje się jako bazę do rozwinięcia orbitali molekularnych. Właściwie jedynym powodem dla którego orbitale Slatera nie są stosowane rutynowo w obliczeniach kwantowo-chemicznych są trudności w obliczaniu wielocentrowych elementów macierzowych powstających jako skutek oddziaływania kulombowskiego między elektronami.

Stworzenie nowych, ogólnych technik wydajnego obliczania tych elementów macierzowych dla układów dwuatomowych jest pierwszym wyzwaniem niniejszej pracy. Zaproponowano szereg nowych metod rozwiązania tego problemu, które zostały zaprogramowane z użyciem nowoczesnych technik programistycznych (paralelizacja etc.) i przetestowane dla szerokiego zakresu występujących parametrów. Pozwoliło to wykonywać rutynowe obliczenia dla molekuł dwuatomowych w bazach orbitali Slatera zawierających wysokie momenty pędu ( $l \leq 6$ ). Następnie przedstawione zostały ogólne zasady konstrukcji i optymalizacji baz Slatera przeznaczonych do obliczeń *ab initio* o wysokiej dokładności. Liczne obliczenia testowe i porównania z danymi referencyjnymi dowodzą poprawności zaproponowanego schematu. Rozważone zostały również sposoby ekstrapolacji wyników do granicy bazy zupełnej.

Kolejnym ważnym celem niniejszej pracy było połączenie bazy orbitali Slatera z teorią efektywnych potencjałów rdzenia. Potencjały efektywne są szeroko stosowane w obliczeniach kwantowo-chemicznych, szczególnie dla ciężkich atomów, w celu usunięcia części elektronów rdzeniowych i wprowadzenia efektów relatywistycznych do opisu teoretycznego. Pokazano, że elementy macierzowe potencjałów efektywnych w bazie orbitali Slatera mogą być obliczane z użyciem metody przesunięć Barnetta-Coulsona. Co istotne, w końcowych wyrażeniach nie pojawiają się nieskończone sumowania. To podejście zostało zastosowane również do obliczeń z wykorzystaniem tzw. potencjałów polaryzacji rdzenia i efektywnych operatorów spin-orbita.

W celu ilustracji przydatności metod opracowanych w niniejszej pracy wykonano spektroskopowo dokładne obliczenia kompletnych krzywych energii oddziaływania dla dwóch układów molekularnych (dimer litu w stanie  $a^3\Sigma_u^+$  i dimer berylu w stanie podstawowym) z wykorzystaniem baz orbitali Slatera. W przypadku cząsteczki  $\text{Li}_2$  wyznaczone teoretycznie parametry spektroskopowe (energia wiązania, geometria równowagowa, energie poziomów wibracyjnych, etc.) różnią się od najdokładniejszych wyników doświadczalnych o mniej niż jedna część na tysiąc. Cząsteczka  $\text{Be}_2$  stanowi

trochę bardziej skomplikowany układ jednak uzyskana dokładność pozwoliła potwierdzić istnienie słabo związanego dwunastego poziomu wibracyjnego. W opisie obu układów uwzględniono subtelne efekty relatywistyczne i elektrodynamiki kwantowej.

Rozprawa napisana jest w języku angielskim. Pięć oryginalnych artykułów badawczych opublikowanych w czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym (*Phys. Rev. A*, *Phys. Rev. E*, *J. Math. Chem.*) i dwa (jeszcze nieopublikowane) przedruki stanowią rdzeń niniejszej pracy i zawierają dokładny opis uzyskanych wyników. Pozostałe nieopublikowane wyniki są opisane w osobnej sekcji pracy i zostaną opublikowane w bliskiej przyszłości.