

## Zastosowanie metody konstrukcji algebraiczno-diagramatycznej do opisu wewnątrzmonomerowej korelacji elektronowej w rachunku zaburzeń o adaptowanej symetrii

Małgorzata Karpiuk

Kierownik: **dr hab. prof. ucz. Tatiana Korona**

Oddziaływania międzycząsteczkowe powstają w wyniku działania sił elektrostatycznych między molekułami. Ich przykładem są oddziaływania dyspersyjne, będące skutkiem kwantowych fluktuacji rozkładu ładunku elektrycznego, w wyniku których powstają chwilowe indukowane momenty dipolowe. Z tego powodu energia dyspersyjna jest zawsze ujemna, czyli zwiększa siłę wiązania między molekułami. Dla układów takich jak gazy szlachetne i molekuł nieposiadających trwałego momentu dipolowego stanowi ona podstawowy wkład przyciągający oddziaływania między cząsteczkami.

Jedną z metod wyznaczania energii oddziaływania jest SAPT (Symmetry-Adapted Perturbation Theory). Metoda ta wykorzystuje rachunek zaburzeń, gdzie za zaburzenie przyjmuje się oddziaływanie między monomerami, do wyznaczenia konkretnych wkładów do energii międzycząsteczkowej  $E_{int}$ . W praktyce najczęściej wykorzystuje się rachunek do drugiego rzędu:

$$E_{int} = E_{elst}^{(1)} + E_{exch}^{(1)} + E_{ind}^{(2)} + E_{exch-ind}^{(2)} + E_{disp}^{(2)} + E_{exch-disp}^{(2)}$$

gdzie  $E_{elst}^{(1)}$ ,  $E_{exch}^{(1)}$  to energia elektrostatyczna i wymienna pochodzące z pierwszego rzędu rachunku zaburzeń oraz wkłady z drugiego rzędu rachunku zaburzeń:  $E_{ind}^{(2)}$ ,  $E_{disp}^{(2)}$ ,  $E_{exch-ind}^{(2)}$ ,  $E_{exch-disp}^{(2)}$  – energia indukcyjna i dyspersyjna oraz ich odpowiedniki wymienne. Metoda SAPT do opisu monomerów wykorzystuje różne metody chemii kwantowej, takie jak: Hartree-Fock, DFT (Teoria funkcjonału gęstości), MP (rachunek zaburzeń Møllera–Plesseta), CC (metoda sprzężonych klasterów).

Jedną z metod, która nie została jeszcze użyta do wyznaczania energii dyspersyjnej jest metoda ADC(2) (Algebraic-Diagrammatic Construction do drugiego rzędu). Jest to metoda wykorzystująca diagramatyczny rachunek zaburzeń propagatora polaryzacyjnego. Jej koszt obliczeniowy jest takiego rzędu jak dla metody MP2, a otrzymane wyniki są na poziomie CC2.

W tej pracy wykorzystano metodę ADC(2) do opisu korelacji wewnątrzmonomerowej dla energii dyspersyjnej. Zbadano asymptotykę otrzymanej energii, wynikającą z rozwinięcia multipolowego:  $-\frac{C_6}{R^6}$ , gdzie  $C_6$  to współczynnik van der Waalsa, a  $R$  – odległość między monomerami. Porównano otrzymaną wartość współczynnika z wynikami uzyskanymi kilkoma innymi metodami kwantowymi.

Literatura:

- [1] Hättig C., Adv. Quantum Chem. 2005, 50.
- [2] Korona T., Jeziorski B., J. Chem. Phys. 2008, 128, 144107.
- [3] Trofimov A. B., Schirmer J., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2005, 28.
- [4] Jeziorski B., Moszyński R., Szalewicz K., Chem. Rev. 1994, 94, 7.