

Warszawa, 07.10.2018

Aleksandra Tucholska
Pracownia Chemii Kwantowej
Uniwersytet Warszawski

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:

Transition properties from the Hermitian formulation of the coupled cluster response theory

Tytuł w języku polskim:

Momenty przejścia w hermitowskim sformułowaniu teorii odpowiedzi sprzężonych klasterów

Promotor:

Prof. dr hab. Robert Moszyński

Właściwości fizyczne atomów i cząsteczek, takie jak momenty multipolowe, polaryzowalności czy momenty przejścia między stanami elektronowymi są podstawowymi wielkościami umożliwiającymi wgląd w zjawiska i procesy zachodzące w układzie N-elektronowym. Rozwój mechaniki kwantowej i technik obliczeniowych umożliwił dogłębne zrozumienie natury wielu zjawisk fizycznych co jest szczególnie istotne w spektroskopii atomów i cząsteczek, gdzie pomiary mogą dawać trudne w interpretacji wyniki.

Głównym celem tej pracy jest przedstawienie teorii obliczania elektronowych momentów przejścia bazującej na modelu sprzężonych klasterów spełniającej warunek hermitowskości momentów przejścia. Motywacją do powstania tej pracy była niedoskonałość istniejących metod obliczania momentów przejścia takich jak wielokonfiguracyjna metoda oddziaływania konfiguracji (MRCI), czy teoria odpowiedzi sprzężonych klasterów (TD-CC). Metoda MRCI jest nieekstensywna rozmiarowo oraz wymaga wyboru przestrzeni aktywnej co nierzadko bywa skomplikowanym procesem. Metoda TD-CC bazuje na teorii sprzężonych klasterów, która jest ekstensywna rozmiarowo, ale uzyskiwane w tej metodzie momenty przejścia nie są hermitowskie co w udokumentowanych przypadkach powoduje ich niefizyczne zachowanie.

W teorii XCC (expectation value coupled cluster) przedstawionej w tej pracy momenty przejścia uzyskuje się jako podwójne rezydua kwadratowej funkcji odpowiedzi sparametryzowanej za pomocą funkcji sprzężonych klasterów. W pracy udowodniono, że tak uzyskane momenty przejścia są hermitowskie i intensywne rozmiarowo. Wyprowadzono i zaprogramowano wzory na dipolowe i kwadrupolowe momenty przejścia.

Kolejnym istotnym aspektem tej pracy było opracowanie metody obliczania momentów przejścia operatora oddziaływania spin-orbita. W interpretacji eksperymentów spektroskopowych wysokiej rozdzielczości opisanie efektów relatywistycznych z równoczesnym uwzględnieniem korelacji elektronowej na wysokim poziomie teorii jest nadal dużym wyzwaniem. Dokładne obliczanie elementów macierzowych operatora oddziaływania spin-orbita pozwala na wykorzystanie tych wielkości w konstrukcji Hamiltonianu ruchu jąder poza przybliżeniem Borna-Oppenheimera.

Teorię XCC zaprogramowano jako część pakietu obliczeniowego KOŁOS: ogólnego programu do obliczeń *ab initio* struktury elektronowej. Zaprogramowano metody CCSD/CC3 do obliczeń stanu podstawowego oraz EOM-CCSD i EOM-CC3 w celu uzyskania stanów wzbudzonych i XCCSD i XCC3 do obliczania właściwości. W obliczeniach można wykorzystywać zarówno orbitale Gaussa jak i Slatera. Program jest napisany z użyciem zrównoleglenia.

Z uwagi na podatność na błędy i poziom skomplikowania wzorów w teorii XCC, opracowano również program Paldus do manipulacji symbolicznych i automatycznego kodowania wzorów obliczeniowych. Wygenerowane w ten sposób moduły zostały włączone do programu KOŁOS.

W celu ilustracji działania metody XCC obliczono czasy życia dla szeregu przejść elektronowych w układach Mg, Ca, Sr, Ba. Wyniki porównano z istniejącymi obliczeniami teoretycznymi i danymi eksperymentalnymi. W większości przypadków uzyskano wyniki zgodne z eksperymentem. Szczególnie ciekawe przypadki, w których wkład od oddziaływania spin-orbita ma znaczny wpływ na długość czasu życia pozwoliły zweryfikować poprawność nowej metody w tym aspekcie.

Rozprawa napisana jest w języku angielskim. Część pracy stanowią dwie publikacja w czasopismach o zasięgu międzynarodowym (*J. Chem. Phys.*) a trzecia jest w przygotowaniu.