

Informacje o Pracowni

Pracownicy

Kierownik pracowni — prof. dr hab. Robert Moszyński	
liczba osób zatrudnionych w pracowni	11
w tym nauczycieli akademickich	9
liczba doktorantów	4
liczba doktoratów zakończonych w latach 2020-2021	1
liczba prac magisterskich zakończonych w latach 2020-2021	0
liczba prac licencjackich zakończonych w latach 2020-2021	4

Tematyka badawcza pracowni

obejmuje rozwój metod teoretycznych i ich aplikacje do opisu atomów, cząsteczek, agregatów, procesów spektroskopowych i zderzeniowych z ich udziałem (w tym reakcji chemicznych). Zagadnienia te można pogrupować w następujące tematy badawcze:

- bardzo dokładne obliczenia *ab initio* dla małych układów
- teoria oddziaływań międzymolekularnych
- badania procesów dwu- i wielociałowych w ultrazimnych gazach atomowych
- korelacja elektronowa
- związki π -elektronowe

Źródła finansowania

- NCN OPUS 2017/27/B/ST4/02739 Bogumił Jeziorski – Teoria efektów relatywistycznych oraz efektów elektrodynamiki kwantowej dla przewidywania właściwości dielektrycznych i refrakcyjnych gazów atomowych, 979.200,00 zł
- NCN OPUS 2017/25/B/ST4/02698 Robert Moszyński – Teoretyczna spektroskopia molekularna wysokiej rozdzielczości dla stanu podstawowego i stanów wzbudzonych cząsteczek metodami jawnie skorelowanej teorii sprzężonych klastrów, 1 163 600 zł
- NCN OPUS 2017/27/B/ST4/02699 Tatiana Korona – Właściwości i reaktywność cząsteczek i kompleksów cząsteczkowych w warunkach częściowych ograniczeń przestrzennych, 595 000 zł
- NCN SYMFONIA 2016/20/W/ST4/00314 Robert Moszyński – Attosekundy w biologii, chemii i fizyce: nowe eksperymentalne i teoretyczne oblicze, 4 301 200 zł
- NCN OPUS 2016/21/B/ST4/03877 Robert Moszyński – Czynniki korelacyjny o poprawnej asymptocie w obliczeniach kwantowochemicznych, 514 000 zł
- EURAMET 18SIB02 w ramach programu EMPIR Unii Europejskiej HORYZONT 2020, Robert Moszyński – Realising the redefined kelvin, 90.000,00 €
- EURAMET 18SIB04 w ramach programu EMPIR Unii Europejskiej HORYZONT 2020, Bogumił Jeziorski – Towards quantum-based realisation of the pascal, 120.000,00 €
- Subwencja BST za rok 2021, 96 560 zł

Prace opublikowane w latach 2020-2021

- G. Garberoglio, A. H. Harvey, B. Jeziorski, *Path-integral calculation of the third dielectric virial coefficient of noble gases*, J. Chem. Phys. **155**, 234103 (2021).
- M. Lesiuk, M. Przybytek, B. Jeziorski, *Theoretical determination of polarizability and magnetic susceptibility of neon*, Phys. Rev. A **102**, 052816 (2020).
- P. Czachorowski, M. Przybytek, M. Lesiuk, M. Puchalski, B. Jeziorski, *Second virial coefficients for ^4He and ^3He from an accurate relativistic interaction potential*, Phys. Rev. A **102**, 042810 (2020).
- M. Puchalski, K. Szalewicz, M. Lesiuk, B. Jeziorski, *QED calculation of the dipole polarizability of helium atom*, Phys. Rev. A **101**, 022505 (2020).
- M. Hapka, M. Modrzejewski, G. Chałasiński, M. M. Szczyński, *Assessment of SAPT(DFT) with meta-GGA functionals*, J. Mol. Model. **26**, 102 (2020).
- E. Masoumifeshani, T. Korona, *Symmetrized systematic molecular fragmentation model and its application for molecular properties*, Comput. Theor. Chem. **1202**, 113303 (2021).
- M. Śmiałkowski, T. Korona, M. Tomza, *Ab initio electronic structure of the Sr_2^+ molecular ion*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **53**, 135303 (2020).
- H.-J. Werner, P. J. Knowles, F. R. Manby, J. A. Black, K. Doll, A. Heßelmann, D. Kats, A. Köhn, T. Korona, D. A. Kreplin, Q. Ma, Th. F. Müller III, A. Mitrushchenkov, K. A. Peterson, I. Polyak, G. Rauhut, M. Sibae, *The MOLPRO quantum chemistry package*, J. Chem. Phys. **152**, 144107 (2020).
- K. Tyszczyk-Rotko, A. Sasal, M. Chojecki, T. Korona, Nosal-Wiercińska A., *Direct determination of paracetamol in environmental samples using screen-printed carbon/carbon nanofibers sensor – experimental and theoretical studies*, Electroanalysis **32**, 1618-1628 (2020).
- M. Chojecki, E. Lewandowska, T. Korona, *Influence of the second layer on geometry and spectral properties of doped two-dimensional hexagonal boron nitride*, J. Mol. Model., **26**, 216 (2020).
- M. Chojecki, D. Rutkowska-Zbik, T. Korona, *Description of chiral complexes within functional-group symmetry-adapted perturbation theory – the case of (S/R)-carvone with derivatives of (-)-menthol*, J. Phys. Chem. A, **124**, 7735-7748 (2020).
- B. Belsa, K. Amini, X. Liu, A. Sanchez, T. Steinle, J. Steinmetzer, A.T. Le, R. Moshhammer, T. Pfeiffer, J. Ullrich, R. Moszynski, C.D. Lin, S. Gräfe, J. Biegert, *Laser-induced electron diffraction of the ultrafast umbrella motion in ammonia*, Struct. Dyn. **8**, 014301 (2021).
- A. M. Tucholska, R. Moszynski, *Molecular properties from the explicitly connected expressions of the response functions within the coupled-cluster theory*, Adv. Quantum Chem. **83**, 31-63 (2021).
- A. P. Woźniak, M. Lesiuk, M. Przybytek, D. K. Efimov, J. S. Prauzner-Bechcicki, M. Mandrysz, M. Ciappina, E. Pisanty, J. Zakrzewski, M. Lewenstein, R. Moszynski, *A systematic construction of Gaussian basis sets for the description of laser field ionization and high-harmonic generation*, J. Chem. Phys. **154**, 094111 (2021).
- E. A. Bormotova, S. V. Kozlov, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, I. Majewska, R. Moszynski, *Theoretical study of the Coriolis effect in LiNa, LiK, and LiRb molecules*, Phys. Chem. Chem. Phys. **23**, 5187 (2021).
- K. H. Leung, E. Tiberi, B. Iritani, I. Majewska, R. Moszynski, T. Zelevinsky, *Ultracold $^{88}\text{Sr}_2$ molecules in the absolute ground state*, New J. Phys. **23**, 115002 (2021).
- K. H. Leung, I. Majewska, H. Bekker, C.-H. Lee, E. Tiberi, S. S. Kondov, R. Moszynski, T. Zelevinsky, *Transition strength measurements to guide magic wavelength selection in optically trapped molecules*, Phys. Rev. Lett. **125**, 153001 (2020).
- K. Amini, T. Steinle, M. Sclafani, M. Shaikh, A. Sanchez, X. Liu, A.-Tu Le, J. Steinmetzer, T. Pfeiffer, R. Moshhammer, J. Ullrich, M. Lewenstein, R. Moszynski, J. Garcia de Abajo, C. D. Lin, S. Gräfe and J. Biegert, *Ultrafast imaging of the Renner-Teller effect in a field-dressed molecule*, J. Phys.: Conf. Ser. **1412**, 092001 (2020).
- M. Lesiuk, M. Musiał, R. Moszynski, *Potential-energy curve for the $3^1\Sigma_u^+$ state of a lithium dimer with Slater-type orbitals*, Phys. Rev. A **102**, 062806 (2020).
- L. Z. Stolarczyk, T. M. Krygowski, *Augmented Hückel molecular orbital model of π -electron systems: from topology to metric. I. General theory*, J. Phys. Org. Chem. **34**, e4154 (2021).
- L. Z. Stolarczyk, T. M. Krygowski, *Augmented Hückel molecular orbital model of π -electron systems: from topology to metric. II. Hydrocarbon and carbon molecules*, J. Phys. Org. Chem. **34**, e4153 (2021).
- J. H. Kwapisz, L. Z. Stolarczyk, *Applications of Hückel-Su-Schrieffer-Heeger method. I. Carbon-carbon bond lengths in polycyclic aromatic hydrocarbons*, Struct. Chem. **32**, 1393 (2021).
- M. Hapka, M. Przybytek, K. Pernal, *Symmetry-adapted perturbation theory based on multiconfigurational wave function description of monomers*, J. Chem. Theory Comput. **17**, 5538 (2021).
- K. Madajczyk, P. Żuchowski, F. Brzęk, Ł. Rajchel, D. Kędziera, M. Modrzejewski, M. Hapka, *Dataset of noncovalent intermolecular interaction energy curves for 24 small high-spin open-shell dimers*, J. Chem. Phys. **154**, 134106 (2021).
- P. Beran, M. Matoušek, M. Hapka, K. Pernal, L. Veis, *Density matrix renormalization group with dynamical correlation via adiabatic connection*, J. Chem. Theory Comput. **10.1021/acs.jctc.1c00896** (2021).
- K. Pernal, M. Hapka, *Range-separated multiconfigurational density functional theory methods*, WIREs Comput. Mol. Sci. **12**, e1566 (2021).

- K. Pernal, M. Hapka, *Density Functional Theory: In pursuit of universality*, Nat. Rev. Chem. **5**, 520 (2021).
- M. Hapka, A. Krzemińska, K. Pernal, *How much dispersion energy is included in the multiconfigurational interaction energy?*, J. Chem. Theory Comput. **16**, 6280 (2020).
- E. Maradzike, M. Hapka, K. Pernal, A. Eugene DePrince, *Reduced density matrix driven CASSCF corrected for dynamic correlation from the adiabatic connection*, J. Chem. Theory Comput. **16**, 4351 (2020).
- M. Hapka, O. Gritsenko, K. Pernal, *Local Enhancement of Dynamic Correlation in Excited States: Fresh Perspective on Ionicity and Development of Correlation Density Functional Approximation Based on the On-top Pair Density*, J. Phys. Chem. Lett., **11**, 5883 (2020).
- M. Hapka, K. Pernal, O. Gritsenko, *Molecular multibond dissociation with small complete active space augmented by correlation density functionals*, J. Chem. Phys. **152**, 204118 (2020).
- M. Hapka, E. Pastorcak, A. Krzemińska, K. Pernal, *Long-range-corrected multiconfiguration density functional with the on-top pair density*, J. Chem. Phys. **152**, 094102 (2020).
- M. Lesiuk, *Near-exact CCSDT energetics from rank-reduced formalism supplemented by non-iterative corrections*, J. Chem. Theory Comput. **17**, 7632 (2021).
- R. Jaquet, M. Lesiuk, *Analysis of QED and non-adiabaticity effects on the rovibrational spectrum of H_3^+ using geometry-dependent effective nuclear masses*, J. Chem. Phys. **152**, 104109 (2020).
- M. Lesiuk, *A straightforward a posteriori method for reduction of density-fitting error in coupled-cluster calculations*, J. Chem. Phys. **152**, 044104 (2020).
- M. Lesiuk, *Implementation of the Coupled-Cluster Method with Single, Double, and Triple Excitations using Tensor Decompositions*, J. Chem. Theory Comput. **16**, 453 (2020).
- M. Modrzejewski, S. Yourdkhani, S. Śmiga, J. Klimeš, *Random-Phase Approximation in Many-Body Noncovalent Systems: Methane in a Dodecahedral Water Cage*, J. Chem. Theory Comput. **17**, 804 (2021).
- M. Modrzejewski, S. Yourdkhani, J. Klimeš, *Random Phase Approximation Applied to Many-Body Noncovalent Systems*, J. Chem. Theory Comput. **16**, 427 (2020).

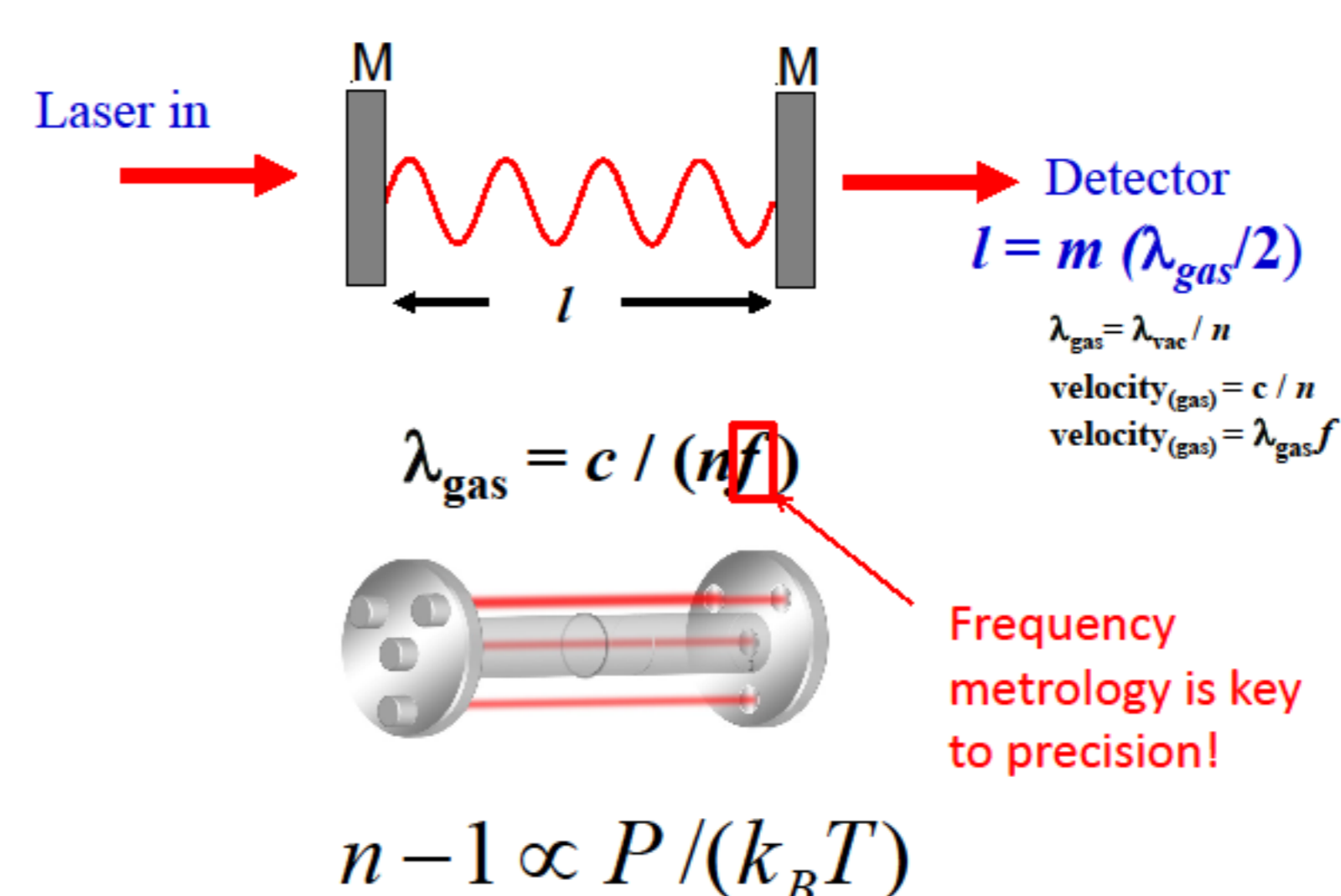
Bardzo dokładne obliczenia *ab initio* dla małych układów

Obliczenia dynamicznej polaryzowalności helu na potrzeby metrologii

Nowy atomowy standard ciśnienia, opracowywany obecnie przez National Institute of Standards and Technology w Gaithersburgu, MD, wykorzystuje zależność ciśnienia p od dokładnie mierzonych współczynnika załamania n i od polaryzowalności dynamicznej $\alpha(\lambda)$:

$$p = (n - 1) \frac{kT}{2\pi\alpha(\lambda)}$$

Optical Based Primary Pressure Standard Basic Principal Fabry-Perot Interferometer



Standard ten zastąpi liczący ponad 300 lat standard oparty na pomiarach wysokości słupa rtęci, o ile polaryzowalność dynamiczną atomu helu uda się wyznaczyć teoretycznie z błędem rzędu 0.1 ppm. W Pracowni wykonano obliczenia o wymaganej dokładności dzięki uwzględnieniu subtelnych efektów relatywistycznych oraz efektów przewidywanych przez elektrodynamikę kwantową, QED. Wyniki uzyskane dla długości fali lasera helowo-neonowego ($\lambda = 632.9908$ nm) przedstawiono w lewej kolumnie tabeli poniżej.

Obliczono też współczynniki wirialne wyznaczające zależność n od gęstości ρ

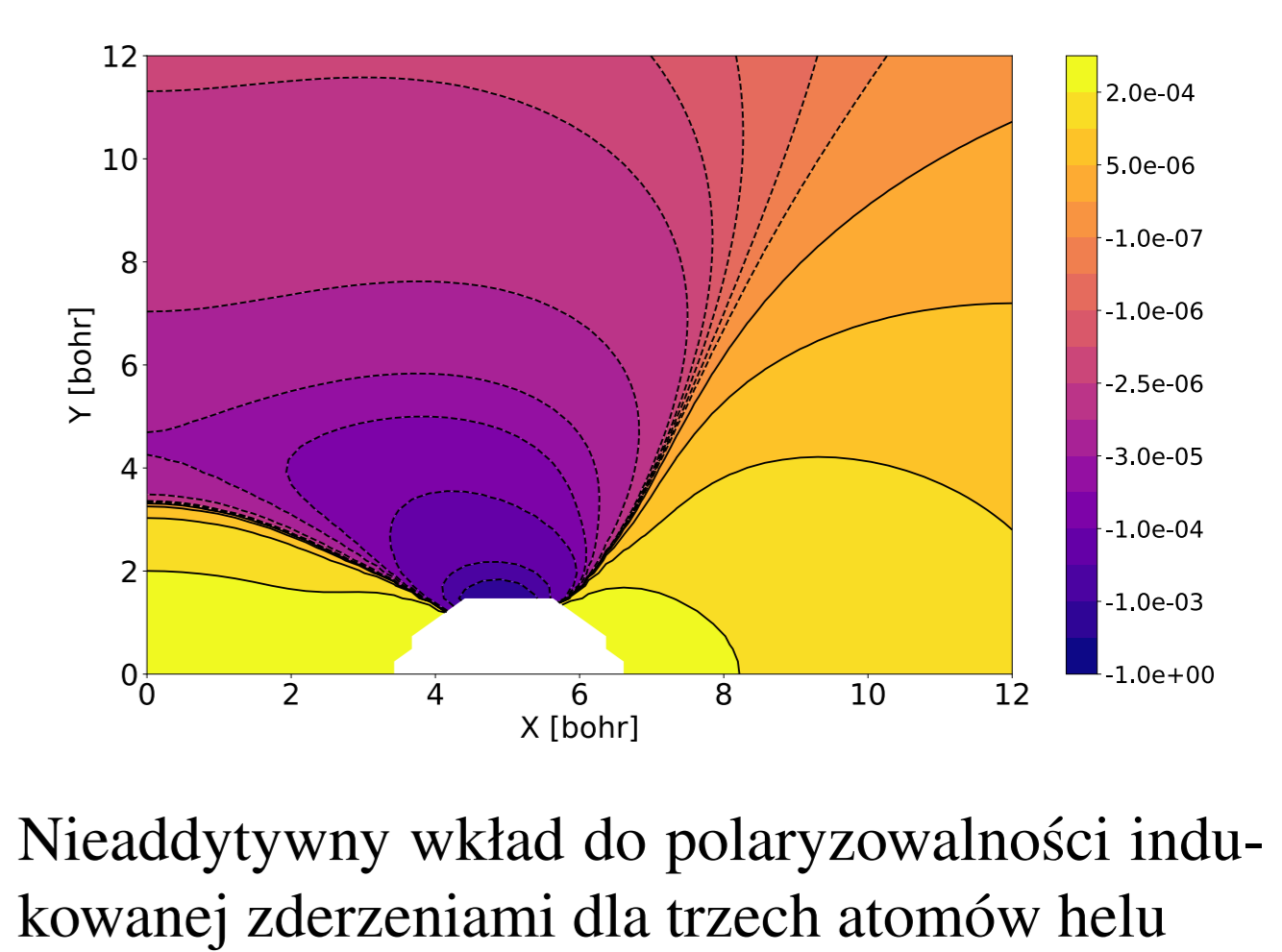
$$n = 1 + \frac{3}{2}a_n\rho + b_n\rho^2 + c_n\rho^3 + \dots$$

Współczynniki a_n , b_n i c_n , wyrażone w jednostkach cm^3/mol , cm^6/mol^2 oraz cm^9/mol^3 porównano z wartościami wyznaczonymi doświadczalnie (exptl) w drugiej kolumnie tabeli poniżej.

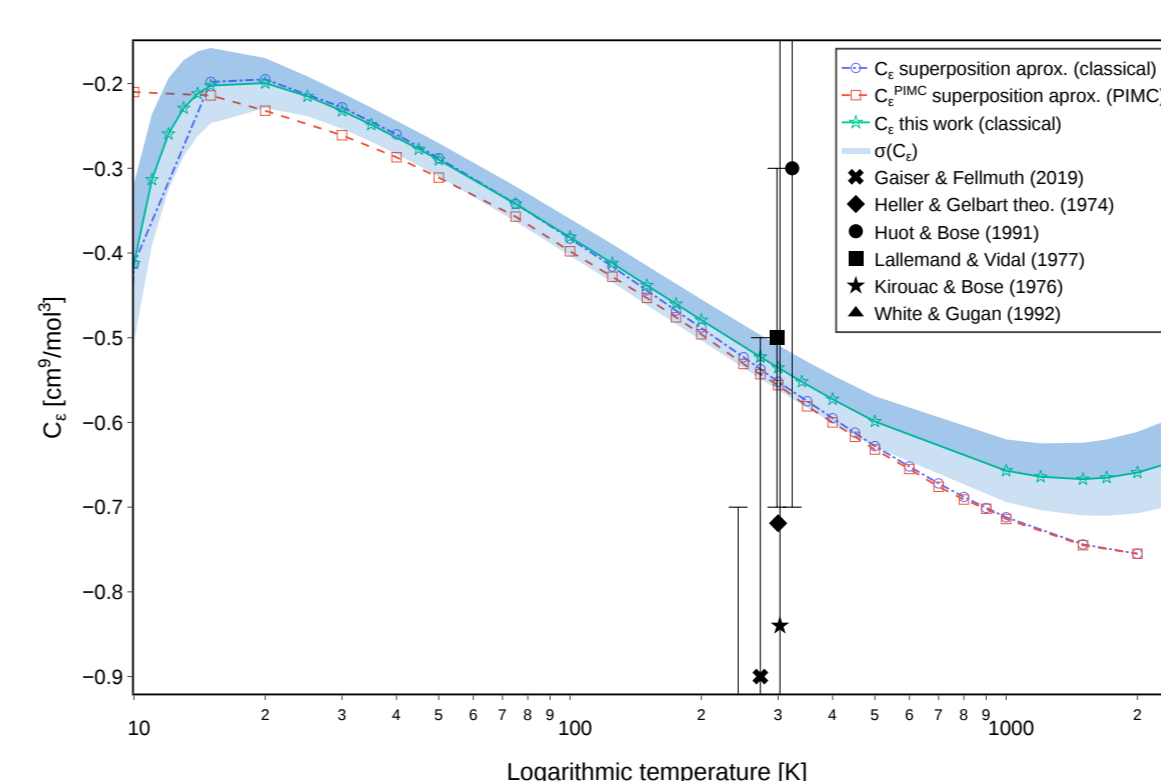
static	nonrelativistic	1.383 809 98641(1)	$a_n(0)$	present	0.517 246 21(6)
	$1/c^2$	-0.000 080 4534(1)	exptl		0.517 245 5(47)
	QED $1/c^3$	0.000 030 655(1)	$a_n(632.9908)$	present	0.520 255 64(6)
	QED $1/c^4$	0.000 000 56(14)	exptl		0.521 3(1)
	finite nuclear size	0.000 000 0217(1)	exptl		0.522 0(3)
	total static	1.383 760 77(14)	$a_n(5462.268)$	present	0.521 297 25(6)
λ^{-2}	nonrelativistic	0.007 995 7979(1)	exptl		0.521 57(15)
	relativistic	-0.000 000 1721(1)	$b_n(0)$	present, 273.16 °K	0.0245(2)
λ^{-4}	nonrelativistic	0.000 054 8363(1)	$b_n(632.9908)$	present, 273.16 °K	0.0238(2)
λ^{-6}	nonrelativistic	0.000 000 4076(1)		present, 302 °K	0.0184(2)
λ^{-8}	nonrelativistic	0.000 000 0032(1)		present, 323 °K	0.0151(2)
$\alpha(\lambda) - \alpha(0)$	total dispersion	0.008 050 8730(1)		exptl	0.000(15)
$\alpha(\lambda)$	total	1.391 811 64(14)	$c_n(0)$	present, 273.16 °K	-0.93(25)

Nieaddytywne własności helu

W Pracowni wykonano pionierskie obliczenia trójciałowych nieaddytywnych wkładów do energii oddziaływania oraz statycznej polaryzowalności helu z uwzględnieniem efektów sprzężenia ruchu jąder i elektronów, efektów relatywistycznych i QED. Zostały one wykorzystane do obliczeń objętościowych oraz dielektrycznych współczynników wirialnych (c_n , c_c). Ustalono, że wkład trójciałowy do polaryzowalności stanowi aż 50% wartości c_c .



Nieaddytywny wkład do polaryzowalności indukowanej zderzeniami dla trzech atomów helu



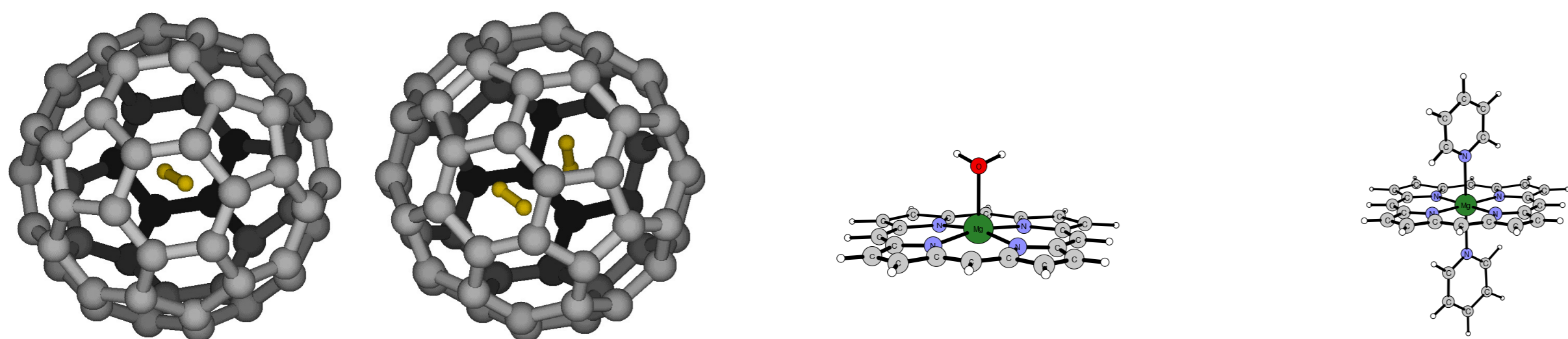
Trzeci dielektryczny współczynnik wirialny

Wykazano również, że tzw. przybliżenie superpozycji stosowane w rutynowych obliczeniach współczynnika wirialnego zawodzi dla wysokich temperatur. Wyznaczone metodami *ab initio* wielkości pozwolą na zaprojektowanie nowych eksperymentów mających na celu zmierzenie fundamentalnych stałych fizycznych z większą niż dotychczas dokładnością.

Teoria oddziaływań międzymolekularnych i struktury elektronowej

Obliczenia SAPT dla dużych układów

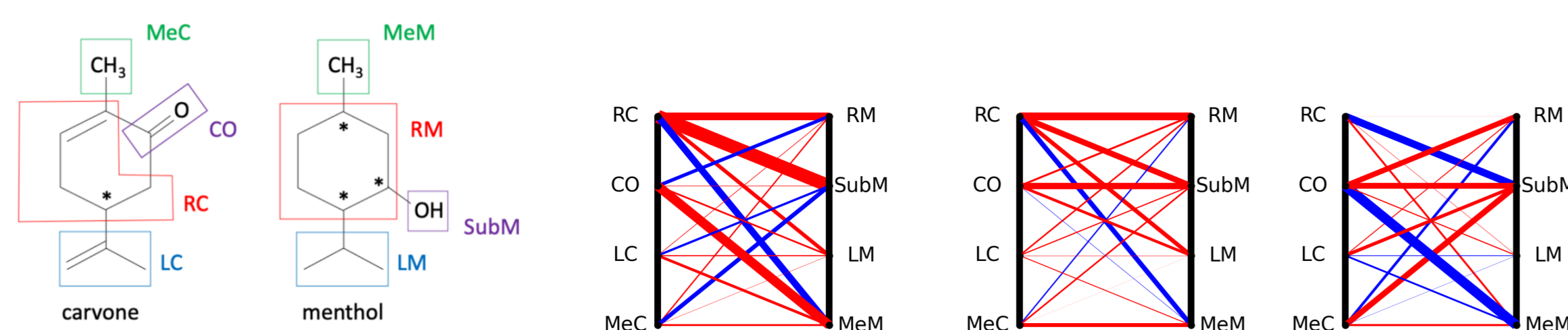
Metoda uwzględniania korelacji elektronowej wewnątrz monomerów w rachunku zaburzeń o adaptowanej symetrii SAPT na poziomie teorii funkcjonału gęstości (DFT), zaproponowana i opracowana przez Misquitte, Szalewicza i Jeziorskiego oraz niezależnie przez Jansena i Hesselmanna, umożliwiła znaczne zredukowanie czasu obliczeń energii oddziaływania w porównaniu z innymi wariantami SAPT, dzięki czemu metoda ta stała się dostępna do badań dużych kompleksów van der Waalsa. Jednym z przypadków, dla których wykorzystano metodę SAPT(DFT), są endohedralne kompleksy fulerenów z cząsteczkami wodoru oraz kompleksy porfiryny magnezowej z jednym lub dwoma ligandami. Obliczenia SAPT(DFT) (T. Korona, H. Dodziuk, A. Hesselmann, 2011) wskazują na występowanie efektu stabilizacji z jedną cząsteczką H_2 wewnątrz fulerenu (Rys. 1) oraz destabilizacji po wstawieniu dwóch cząsteczek H_2 . Najmniejsze odpychanie dla kompleksu $2H_2@C_{60}$ (ok. +6.0 kcal/mol) występuje dla cząsteczek wodoru odległych od siebie o ok. 2 Å oraz ustawionych w pozycji „skrzyżowanej” (Rys. 2). Analiza składowych energii oddziaływania SAPT(DFT) umożliwiła też wyjaśnienie różnic w kompleksowaniu porfiryny z jonem magnezu w środku (Mg-Por) w zależności od typu ligandu (L) (D. Rutkowska-Żbik, T. Korona, 2012). W tym przypadku kompleksy z jednym ligandem są faworyzowane elektrostatycznie i indukcyjnie, natomiast dodanie drugiego ligandu prowadzi do odpychania elektrostatycznego między ligandami polarnymi (Rys. 3 dla $L=H_2O$), które tylko w niektórych przypadkach (Rys. 4 dla $L=pirydyna$) jest wystarczająco równoważone przez energię dyspersyjną.



Rys. 1 $H_2@C_{60}$ Rys. 2 $2H_2@C_{60}$ Rys. 3 Mg-Por... H_2O Rys. 4 Mg-Por...Pir

Analiza oddziaływań międzycząsteczkowych

W przypadku oddziaływań między dużymi cząsteczkami ciekawym zagadnieniem jest ustalenie, który fragment (lub fragmenty) cząsteczek w największym stopniu przyczynia się do powstania oddziaływania, a w niektórych przypadkach – jak do tego oddziaływania przyczyniają się elektrony na różnego typu orbitalach (σ , π). Mimo że podział energii oddziaływania na składniki, odpowiadające poszczególnym grupom atomów, nie może być dokonany w sposób jednoznaczny, tym niemniej powstały różne metody, bazujące albo bezpośrednio na analizie gęstości elektronowej, albo na lokalizacji orbitali, które umożliwiają dokonanie takiego podziału, np. IQA (A.M. Pendas) lub F-SAPT (R.M. Parrish, C.D. Sherrill). Te i inne podziały były wykorzystywane w naszych pracach do dokładnej analizy oddziaływań i wyjaśniania różnic w oddziaływaniach podobnych układów, takich jak np. diastereoizomery ((R)- lub (S)-karwon z (-)-mentolem lub jego pochodnymi). Takie podziały wygodnie jest rozpatrywać w formie diagramów, w których kolor (niebieski lub czerwony) oznacza odpowiednio odpychanie lub przyciąganie, a grubość linii jest proporcjonalna do bezwzględnej wielkości energii. Np. przy podziale karwonu i mentolu na 4 grupy (Rys. 5) i zamianie grupy -OH na grupę -CN można zaobserwować następujące najważniejsze oddziaływania (Rys. 6):



Rys. 5

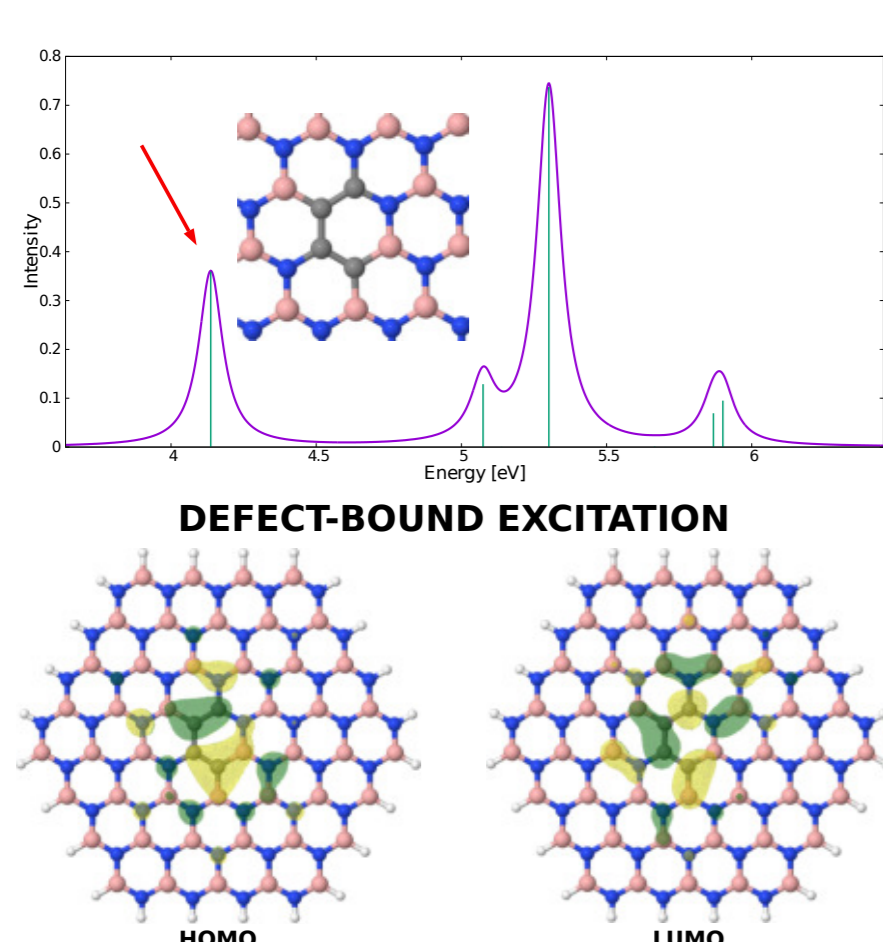
Rys. 6 (S)-carvone-CN-menthol

(R)-carvone-CN-menthol

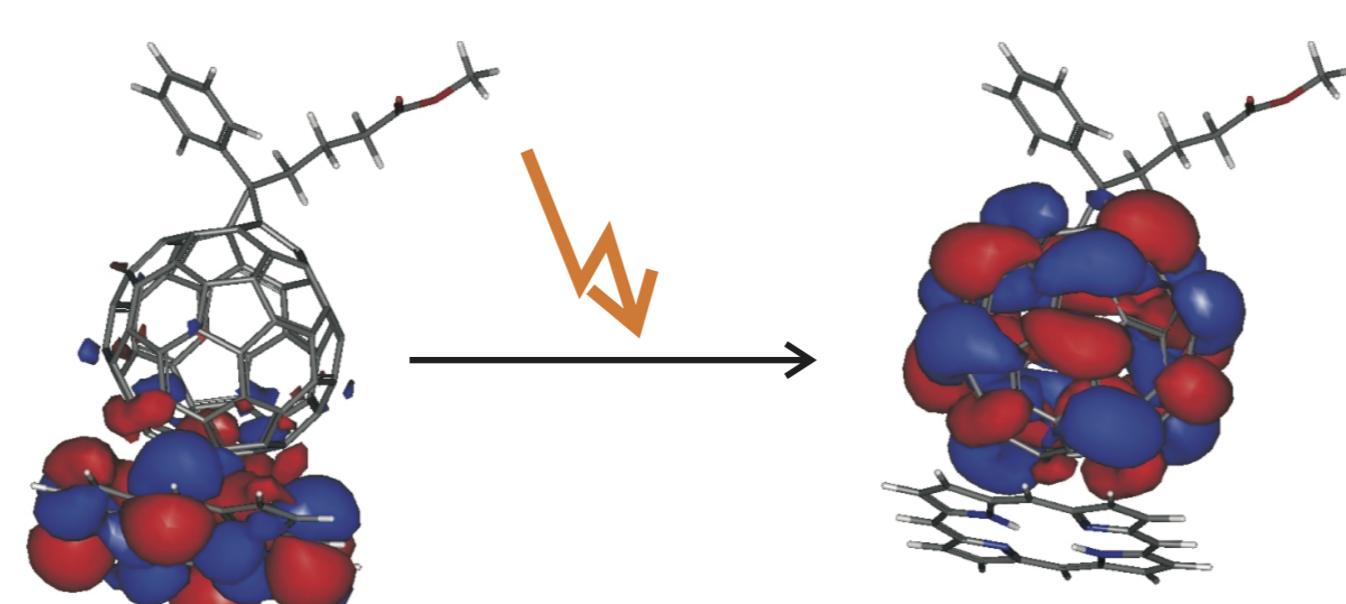
Difference

skąd wynika, że całkowita różnica energii (ok. 5 kJ/mol) między oddziaływaniem tej pochodnej mentolu z (R)- lub (S)-karwonem to wynik kasowania się znacznie większych energii oddziaływania między grupami (M. Chojecki, D. Rutkowska-Żbik, T. Korona, 2020).

W przypadku badań nad oddziaływaniami cząsteczek zawierających elektrony π można wykorzystać reprezentację jednoelektronowej gęstości w postaci sumy po orbitalach oraz rozdzielić ją na część pochodzącą od orbitali typu π i pozostałych, a ponieważ ta reprezentacja jest następnie wykorzystywana w podziale energii elektronowej na wkłady od atomów w ramach metody IQA, można zidentyfikować wkłady energetyczne typu π , σ oraz mieszane. Zaproponowany przez nas taki właśnie podział w ramach IQA (S. Yourdkhani, M. Chojecki, T. Korona, 2019) pozwolił na nowy wgląd w wagę poszczególnych typów oddziaływań w kompleksach składających się z kationu oraz z benzenu lub jego analogu z parą atomów C wymienionych na B i N (m.in. okazało się, że wbrew popularnej nazwie kompleksów (kompleksy π -kation) gęstość π zazwyczaj daje mniejszy wkład do energii niż gęstość σ).



Rys. 7



Rys. 8

Korelacja wewnątrz monomerów w SAPT

Istotnym problemem w rachunku zaburzeń o adaptowanej symetrii jest uwzględnienie korelacji elektronowej wewnątrz oddziałujących cząsteczek (monomerów). Dotychczas korelacja ta opisywana była na poziomie teorii Møllera-Plesseta [SAPT(MP)] bądź na poziomie teorii funkcjonału gęstości [SAPT(DFT)]. Jednym z potencjalnych problemów pierwszej z wymienionych metod jest wolna zbieżność (lub nawet rozbieżność) szeregu poprawek względem potencjału fluktuacyjnego, która występuje dla niektórych cząsteczek. W przypadku opisu korelacji na poziomie DFT jakość otrzymanej energii oddziaływania jest zależna od użytego funkcjonału gęstości, nie jest też możliwe systematyczne ulepszanie otrzymanego wyniku z powodu braku jasnej hierarchii funkcjonałów DFT.

Każdy czas temu opracowano metodę, w której efekt korelacji wewnątrzmonomerowej uwzględniany jest na poziomie teorii sprzężonych klastrów (CC) (T. Korona, 2009). Ponieważ teoria CC jest bardziej dokładna niż MP, należy się spodziewać, że nowa metoda [SAPT(CC)] będzie dawała dokładniejsze wyniki niż SAPT(MP) oraz że będzie mogła być stosowana do przypadków szczególnie trudnych, dla których SAPT(MP) nie daje rozstrzygających wyników. W metodzie SAPT(CC) poprawki do energii opisywane są przez pewne własności monomerów, takie jak zredukowane macierze gęstości, kumulanty macierzy gęstości oraz podatności gęstościowe, a następnie własności te otrzymywane są w formalizmie CC.

Szczególnie ciekawym zagadnieniem, wynikłym podczas opracowania metody SAPT(CC), był opis poprawek wymiennych, do wyrażenia których potrzebna jest znajomość dwuelektronowych zredukowanych macierzy gęstości (2-RDM) monomerów. Ponieważ poprawki SAPT powinny się właściwie skalować z rozmiarami cząsteczek (warunek konsystencji rozmiarowej), wskazana jest ostrożność przy stosowaniu przybliżonych 2-RDM. W szczególności można udowodnić, że 2-RDM, otrzymanej z metody LR-CC opisu własności, nie można zastosować we wzorach na poprawki wymienne. Dokładną dwuelektronową zredukowaną macierz gęstości można przedstawić w postaci sumy dwóch składników: jeden z nich to zantysymetryzowany (ze względu na zakaz Pauliego) iloczyn 1-elektronowych macierzy gęstości, a drugi to tzw. kumulant 2-elektronowej macierzy gęstości. Ostatnio rozwiązano problem, jak otrzymać kumulant 2-RDM w teorii sprzężonych klastrów. Wzór na kumulant CC, gdzie T to zwykły operator wzburzeń w teorii CC, a S to pewien dodatkowy operator wzburzeń, ma postać:

$$\lambda_{q_1 q_2}^{p_1 p_2} = \langle e^{S^\dagger} e^{-T} a^{p_1} a_{q_1} e^T e^{-S^\dagger} \hat{P} (e^{S^\dagger} e^{-T} a^{p_2} a_{q_2} e^T e^{-S^\dagger}) \rangle - \langle e^{S^\dagger} e^{-T} a_{q_1} a^{p_2} e^T e^{-S^\dagger} \rangle \langle e^{S^\dagger} e^{-T} a^{p_1} a_{q_2} e^T e^{-S^\dagger} \rangle. \quad (1)$$

Można dowieść (T. Korona, 2008), że powyższy wzór zawiera same diagramy związane, co znaczy, że jest konsystentny rozmiarowo (czyli jest to prawidłowa definicja kumulantu). Dowód polega na wyróżnieniu w pierwszym składniku wzoru (1) członów niezwiązanych oraz udowodnienie, że kasują się one dokładnie z drugim składnikiem tego wzoru.

Obliczenia dla dużych cząsteczek – metody fragmentacji molekularnej

Metody fragmentacji molekularnej (molecular fragmentation – MF) służą do badania dużych cząsteczek, dla których wykonanie obliczeń *ab initio* jest niemożliwe lub byłoby bardzo czasochłonne. Najczęściej cząsteczki są dzielone na nakładające się fragmenty, zbudowane z określonej liczby jednostek, a zerwane wiązania są uzupełniane atomami wodoru. Następnie energia jest przedstawiana w postaci sumy energii fragmentów z odpowiednimi wagami i uzupełniana o energie oddziaływania między nienakładającymi się jednostkami. Ostatnio zaproponowaliśmy modyfikację popularnej metody, zwanej systematyczną MF (Systematic Molecular Fragmentation) – SMF (M. Collins), która w przeciwieństwie do oryginalnej metody Collinsa dzieli cząsteczki rozgałęzione i liniowe na fragmenty o podobnej wielkości, np. rozgałęziona cząsteczka składająca się z pięciu jednostek, nie ulega w ogóle podziałowi w metodzie SMF na poziomie 3, natomiast w nowej metodzie, którą nazwaliśmy Symetryzowaną SMF (SSMF), dzieli się na następujące fragmenty:

$$\begin{matrix} G_2 \\ | \\ G_1 - G_4 - G_5 \\ | \\ G_3 \end{matrix} = -1/2 \begin{bmatrix} G_2 \\ | \\ G_1 - G_4 \\ | \\ G_3 \end{bmatrix} - 1/2 \begin{bmatrix} G_2 \\ | \\ G_1 - G_4 \\ | \\ G_5 \end{bmatrix} + 1/2 \begin{bmatrix} G_2 \\ | \\ G_1 - G_4 - G_5 \\ | \\ G_3 \end{bmatrix} + 1/2 \begin{bmatrix} G_2 \\ | \\ G_1 - G_4 \\ | \\ G_5 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} G_2 \\ | \\ G_1 - G_4 \\ | \\ G_3 \end{bmatrix}$$

Dzięki temu koszt obliczeń dla cząsteczek rozgałęzionych i liniowych jest podobny, co jest istotne w szczególności w przypadku zastosowania metod skalujących się z wysoką potęgą wielkości cząsteczki (np. CCSD(T)). Obliczenia testowe wykazały, że metoda SSMF3 odtwarza wystarczająco dokładnie różnice energii, takie jak np. energie izomeryzacji, a także wkład korelacyjny do energii oddziaływania (E. Masoumifeshani, T. Korona, 2021 i 2022).

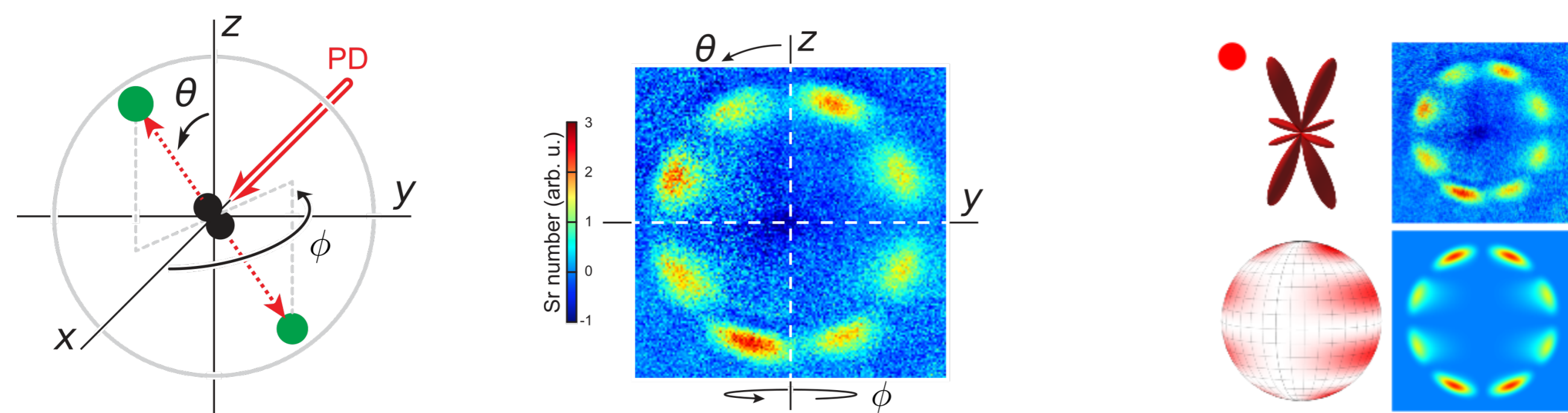
Widma elektronowe kompleksów i defektów punktowych

Obecne moce obliczeniowe dają możliwość badania wzbudzonych stanów elektronowych układów zawierających kilkadziesiąt i więcej atomów, metodami TD-DFT oraz niektórymi uproszczonymi metodami *ab initio*, takimi jak TD-CC2 czy ADC(2). Ostatnio pierwsza z tych metod została użyta do zbadania nisko leżących stanów wzbudzonych, które pojawiają się w widmie 2-wymiarowego heksagonalnego azotku boru w wyniku utworzenia się defektów punktowych. Jednym z wielu zbadanych w ten sposób defektów są defekty węglowe. Okazuje się, że jeśli jednocześnie podstawią się dwa atomy węgla zamiast pary bor-azot (defekt $C_N C_B$), to powstaje nisko leżący stan elektronowy zlokalizowany całkowicie w okolicach atomów węgla. Taka sama sytuacja występuje dla złożonych defektów, jak np. dla $(C_N C_B)_2$ (Rys. 7). Podobne obliczenia przeprowadzone dla kompleksów typu donor-akceptor (takich np. jak PCBM – porfiryna) pozwalają na identyfikację i zbadanie interesujących nisko energetycznych stanów charge-transfer (Rys. 8) (T. Korona i wsp., 2014-2022).

Fizyka zimnych molekuł

Fotodysocjacja ultrazimnych cząsteczek Sr_2 z pełną kontrolą stanu kwantowego

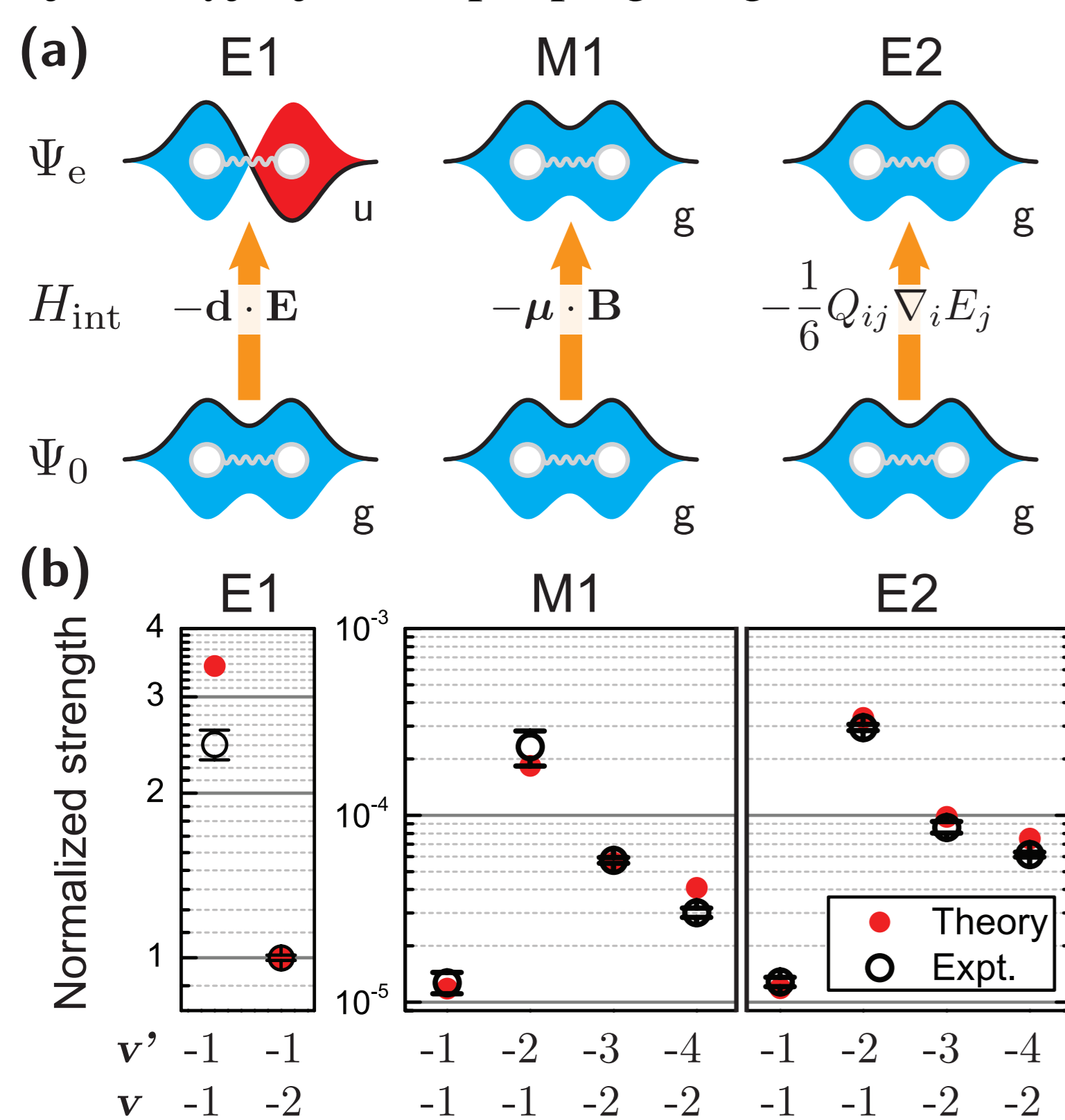
W laboratorium prof. Tanyi Zelevinsky na Uniwersytecie Columbia w Nowym Jorku zbadaano reakcję fotodysocjacji ultrazimnej cząsteczki strontu $Sr_2 \rightarrow Sr + Sr$ z pełną kontrolą stanu kwantowego. Powstające w wyniku dysocjacji wolne atomy strontu oddalają się w przeciwnych kierunkach (Rys. 1) ze stałą prędkością, tworząc rozszerzającą się sferę, po czym po ustalonym czasie są rejestrowane. W efekcie otrzymywany jest dwuwymiarowy obraz – rzut położeń atomów w przestrzeni trójwymiarowej na płaszczyznę yz (Rys. 2). Stosując zaawansowane metody dynamiki ruchu jąder, uzyskano teoretyczne obrazy fotodysocjacji, w pełni wyjaśniające wyniki eksperymentalne (Rys. 3). Wykazano, że znany w literaturze model quasiklasyczny jest niewystarczający do opisu eksperymentu z pełną kontrolą stanu kwantowego.



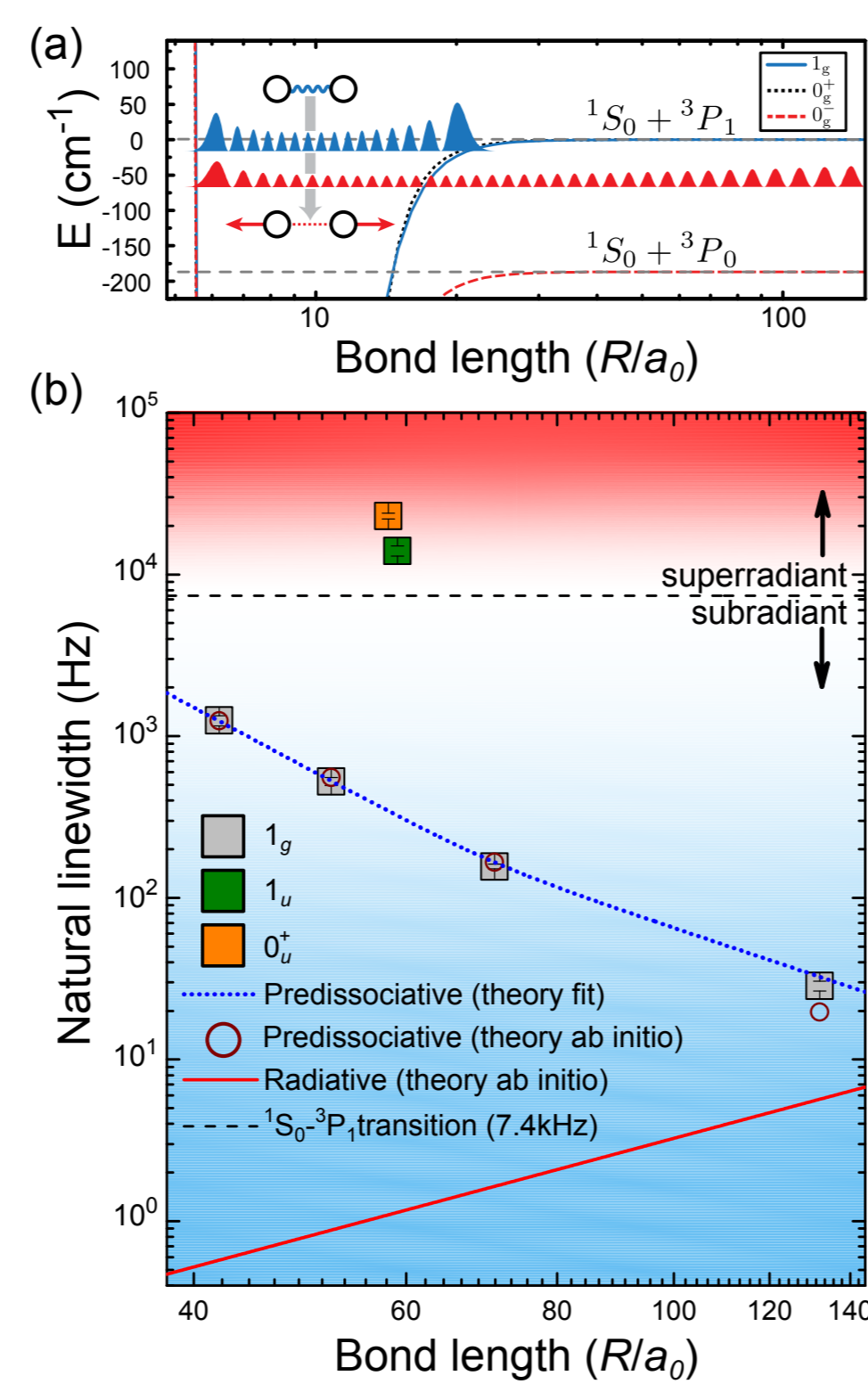
Rys. 1. Schemat eksperymentu Rys. 2. Obraz eksperymentalny Rys. 3. Porównanie eksperymentu i teorii

Teoretyczna spektroskopia wysokiej rozdzielczości cząsteczki Sr_2 w reżimie ultraniskich temperatur

Słabo związane cząsteczki dwuatomowe, nawet dla stanów tuż pod progiem dysocjacji, mają własności fizyczne, których nie obserwuje się dla atomów. W laboratorium prof. Tanyi Zelevinsky zaobserwowano przejścia w zakresie spektralnym, który wykluczał przejścia dozwolone *gerade-ungerade*. Stosując zaawansowane metody teorii struktury elektronowej opisano te przejścia jako podwójnie wzbronione przejścia dipolowe magnetyczne i kwadrupolowe elektryczne z singletowego stanu podstawowego do trypletowego stanu wzbudzonego. Wyjaśniono, że eksperymentalna rejestracja tych przejść była możliwa dzięki anormalnie silnej (liniowej) zależności momentu przejścia od odległości międzyatomowej (Rys. 4). W eksperymencie zaobserwowano również predysocjację stanów rowibracyjnych, która była znacznie szybsza niż to wynika z radiacyjnych czasów życia. Obliczenia teoretyczne wykazały, że predysocjacja ta jest związana z krótkozasięgowym sprzężeniem nieadiabacycznym ze wzbudzonym stanem elektronowym. To krótkozasięgowe sprzężenie decyduje o predysocjacji rotacyjnej mimo podprogowego charakteru stanów rowibracyjnych (Rys. 5).



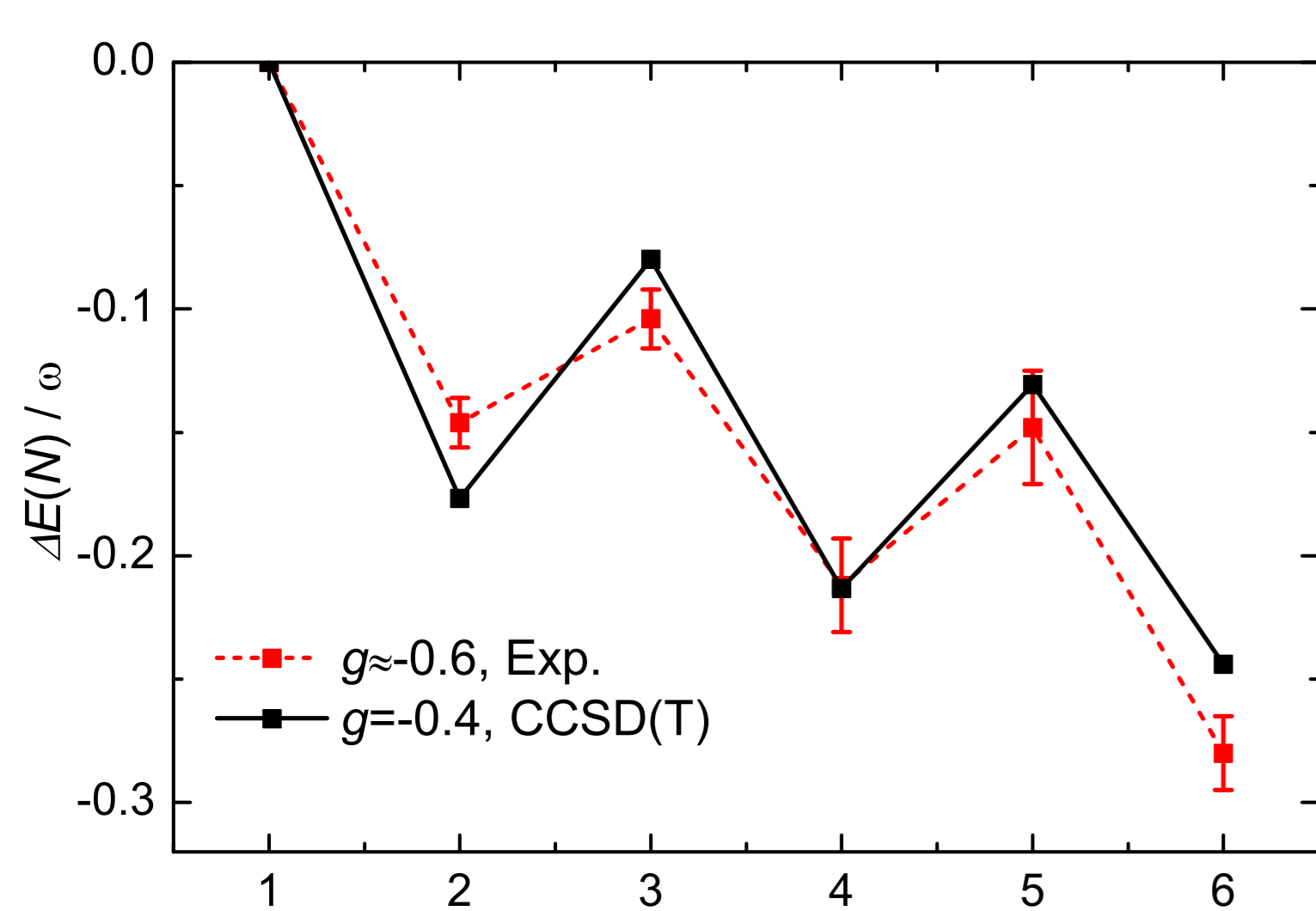
Rys. 4. Przejścia optyczne do stanów superradiacyjnych i subradiacyjnych



Rys. 5. Naturalne szerokości linii widmowych subradiacyjnych i superradiacyjnych stanów rowibracyjnych cząsteczki Sr_2

Ultrazimny gaz atomów fermionowych w pułapce harmoniczej

Najskuteczniejsze metody chemii kwantowej używane w obliczeniach struktury elektronowej, zostały zastosowane do problemu ultrazimnego gazu atomów fermionowych o spinie 1/2 w jednowymiarowej pułapce harmoniczej. Do modelowania oddziaływania międzyatomowego wykorzystano model potencjału kontaktowego, odtwarzający falę s pełnego oddziaływania między atomami.



Rys. 6. Porównanie obliczonej energii usunięcia atomu z pułapki z eksperymentem

Przeprowadziliśmy obliczenia pełnego oddziaływania konfiguracji (FCI) dla 2-6 atomów i wykazaliśmy, że przybliżone warianty metody sprzężonych klastrów bardzo dobrze odtwarzają wyniki FCI. Wyprowadzona została formuła ekstrapolacyjna, która pozwala efektywnie wyznaczać energię korelacji w granicy nieskończonej bazy funkcji jednocząstkowych. Zaproponowane podejście zostało zastosowane do wyjaśnienia wyników eksperymentalnych dla energii usunięcia atomu z pułapki (Rys. 6) oraz dla opisu przejścia z reżimu kilku ciał do reżimu wielu ciał, a nawet do granicy termodynamicznej.

Korelacja elektronowa

Nowy program chemii kwantowej KOŁOS

W Pracowni Chemii Kwantowej trwają obecnie intensywne prace nad stworzeniem nowego programu chemii kwantowej, nazwanego KOŁOS dla upamiętnienia założyciela pracowni – prof. Włodzimierza Kołosa. Podstawową unikalną cechą nowego pakietu jest zastosowanie orbitali Slatera oraz jawnie skorelowanych funkcji Kołosa-Wolniewicza zamiast powszechnie stosowanych orbitali Gaussa, jako baz funkcyjnych w obliczeniach dla cząsteczek dwuatomowych. Bazy te spełniają tzw. warunki ostrza i są znacząco wydajniejsze, szczególnie w obliczeniach o spektroskopowej dokładności.

Pakiet KOŁOS oferuje szereg ważnych funkcjonalności poprzez obecność nowatorskich programów chemii kwantowej, służących do dokładnych obliczeń energii i własności molekuł m. in.

- nowoczesny program Full Configuration Interaction (FCI), który dzięki wydajnej implementacji i najnowszym technikom obliczeń stanowi istotny postęp względem starszych pakietów. Dodatkowo możliwe jest obliczanie jedno- i dwuelektronowych własności molekularnych, a nawet poprawki adiabatycznej i innych subtelnych efektów;
- wydajne programy coupled clusters (CC): CCSD, CCSD(T), CC3 i CCSDT, dokładnie zoptymalizowane i wykorzystujące wielordzeniowe architektury obliczeniowe;
- programy single- and double-electron attachment coupled clusters (SEA/DEA-IH-FS-CCSD), które obliczają energie molekuł, startując ze struktury elektronowej układu, zawierającego o dwa elektrony mniej. Pozwala to na obliczenia dla trudnych, często wieloreferencyjnych układów, z wykorzystaniem standardowych technik dla układów zamkniętopowłokowych;
- nowatorski program do obliczania jednoelektronowych wartości oczekiwanych i momentów przejść dla funkcji falowej CC3, oparty na opracowanym w naszej pracowni formalizmie operatora S , zastępujący używaną powszechnie teorię LRCC, mającą szereg wad, które często uniemożliwiają osiągnięcie wysokiej dokładności.

Program KOŁOS został użyty po raz pierwszy do obliczeń *ab initio* energii oddziaływania dwóch atomów berylu. Obliczenia uwzględniały efekty relatywistyczne i najważniejsze poprawki elektrodynamiki kwantowej. Wyniki przedstawione są w Tabeli 1 wyraźnie pokazują, że program KOŁOS jest zdolny rutynowo osiągać spektroskopową dokładność w obliczeniach wieloelektronowych cząsteczek dwuatomowych.

Tabela 1. Zestawienie wkładów do energii oddziaływania dimeru berylu w stanie podstawowym ($^1\Sigma_g^+$) wraz z oszacowaniem błędów. Wszystkie wartości podane są w jednostkach cm^{-1} .

	wkład do D_e
korelacja elektronów walencyjnych	+864.9 ± 1.7
pozostałe wkłady korelacyjne	+69.0 ± 0.6
poprawki relatywistyczne (rzędu α^2)	-5.3 ± 0.2
wiodące poprawki QED (rzędu α^3)	+0.4 ± 0.1
poprawka adiabatyczna	+0.0 ± 0.1
sumarycznie	+929.0 ± 1.9
wartość eksperymentalna	+929.7 ± 2.0

Czynnik korelacyjny o poprawnej asymptocie krótko- i dalekozasięgowej

W nowoczesnej teorii obliczeń jawnie skorelowanych w chemii kwantowej istotną rolę odgrywa tzw. czynnik korelacyjny $f(r_{ij})$, który pozwala wprowadzić do funkcji falowej jawną zależność od odległości międzyelektronowej r_{ij} . W literaturze istnieje wiele propozycji postaci funkcyjnej tego czynnika, lecz największą popularnością cieszy się czynnik liniowy (proporcjonalny do r_{12}) i czynnik wykładniczy.

Poprzez analizę matematyczną zachowania czynnika korelacyjnego dla atomu helu, wykorzystując wiele przybliżonych postaci funkcji falowej, wyprowadziliśmy analitycznie, jak zachowuje się czynnik korelacyjny dla dużych odległości międzyelektronowych. Jego postać asymptotyczna to $r_{ij}^\rho e^{Br_{ij}}$, gdzie stałe ρ i B mogą mieć dowolny znak, a zatem czynnik korelacyjny może rozbiegać dla dużych odległości między elektronami. Zaproponowaliśmy nowy czynnik korelacyjny „range-separated” o następującej postaci funkcyjnej:

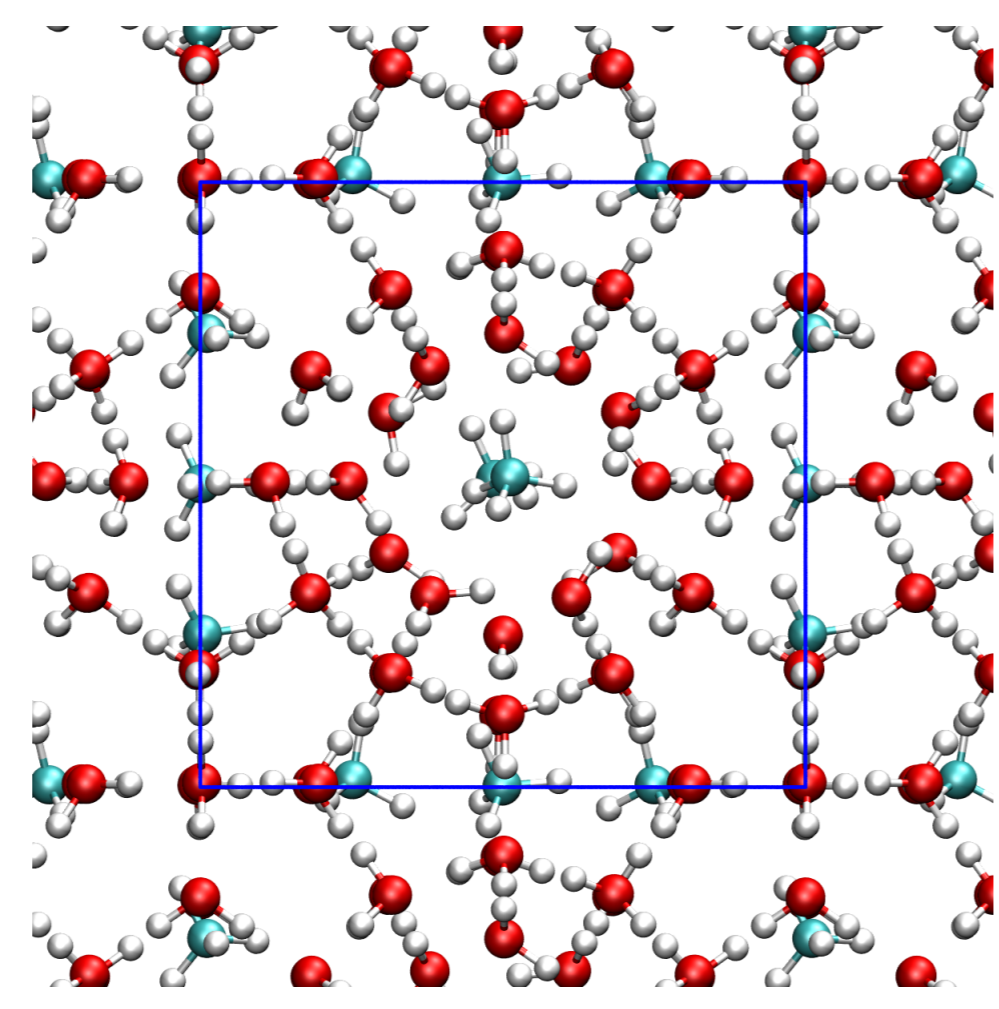
$$f(r) = \frac{1 + 2\gamma - e^{-\gamma r}}{2\gamma} e^{-\mu r^2} + c_0 r^\rho e^{Br} (1 - e^{-\mu r^2}). \quad (1)$$

Powyższy czynnik spełnia zarówno warunek ostrza elektron-elektron (poprzez optymalny dobór parametrów), jak i zachowuje się prawidłowo dla dużych odległości między elektronami.

Zastosowanie czynnika „range-separated” w obliczeniach molekularnych wymaga obliczenia skomplikowanych elementów macierzowych. Pokazaliśmy również, jak wszystkie całki niezbędne do wykonania standardowych obliczeń jawnie skorelowanych mogą zostać sprowadzone do prostych całek jednowymiarowych z zastosowaniem schematu McMurchie-Davidsona. Otwiera to drogę do praktycznego zastosowania nowego czynnika w obliczeniach jawnie skorelowanych. Planujemy zastosowanie czynnika „range-separated” nie tylko w standardowych programach MP2-F12 i CC-F12, ale też w bardziej zaawansowanych metodach obliczeniowych typu G-CASSCF. Obecność dalekozasięgowej części czynnika korelacyjnego może też znacznie poprawić opis układów słabo oddziałujących lub układów z dużym udziałem oddziaływań dyspersyjnych.

DFT/Random-Phase Approximation

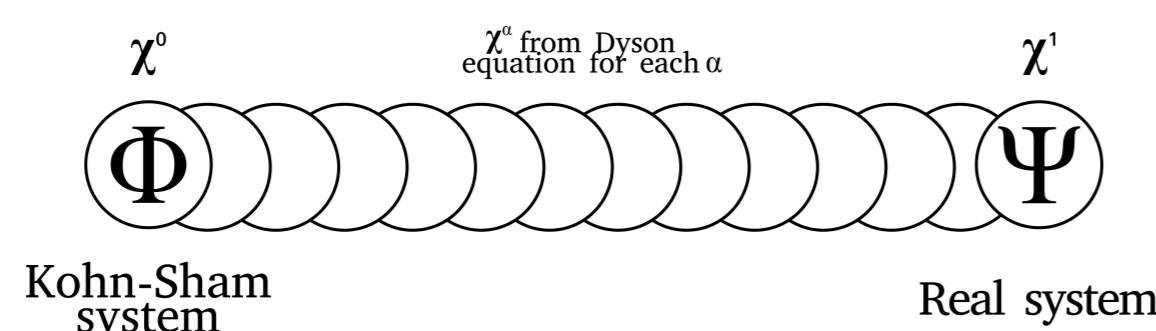
Dr Marcin Modrzejewski, grupa prof. G. Chataśińskiego. Energie wiązania kompleksów niekowalencyjnych takich jak klatrat metanu są niemożliwe do przewidzenia *in silico* za pomocą żadnej z istniejących semilokalnych i hybrydowych metod DFT. Podejścia oparte na funkcji falowej, w szczególności coupled clusters, są niepraktycznie drogie (vide *Dekompozycja tensorów w chemii kwantowej*) i niemożliwe do zastosowania w układach z periodycznymi warunkami brzegowymi.



Rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie metod random-phase approximation zawiązujących elementy zarówno DFT jak i funkcji falowej, gdzie energia korelacyjna

$$E_c^{RPA} = -\frac{1}{2\pi} \int_0^1 d\lambda \int_0^\infty du \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' (\chi^\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; iu) - \chi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; iu)) v_{cc}(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|)$$

jest wyrażona przez polaryzowalności $\chi^\lambda(u)$ należące do układów, które w sposób ciągły przechodzą od modelowego hamiltonianu Kohna-Shama ($\lambda = 0$) do hamiltonianu w pełni oddziaływających elektronów ($\lambda = 1$)



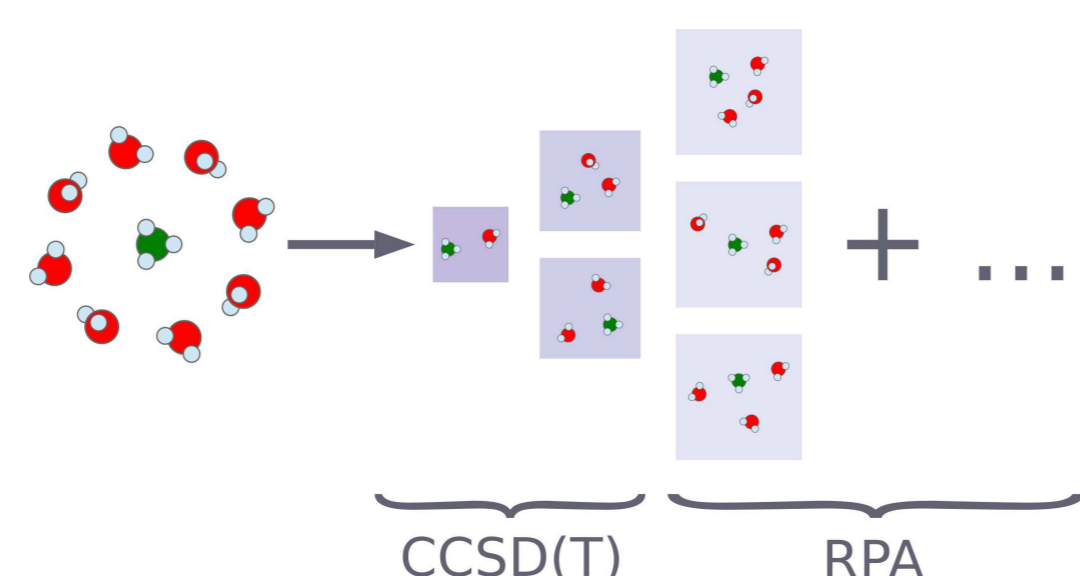
Nasze innowacje: (i) wykorzystanie formalizmu wartości średnich w parametryzacji coupled clusters do wyprowadzenia poprawek wychodzących poza E_c^{RPA} ;

$$E_c^{\text{beyond-RPA}} = E_c^{RPA} + \sum_{ai} f_{ai} \int_0^1 (\delta\rho_{ai}^\lambda + \delta\rho_{ia}^\lambda) d\lambda + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} (pr|qs) \int_0^1 \left(\delta\rho_{pr}^\lambda \delta\rho_{qs}^\lambda - \frac{1}{2} \delta\rho_{ps}^\lambda \delta\rho_{qr}^\lambda \right) d\lambda$$

(ii) opracowanie protokołu hierarchicznych obliczeń energii w układach n -ciałowych, w którym oddziaływania par molekuł (metan-woda) opisane są na poziomie CCSD(T), natomiast oddziaływania nieaddytywne trój- i czterociałowe (metan-klatrat wód) opisane są na poziomie random-phase approximation. Metody RPA ze wspomnianymi poprawkami są pierwszymi metodami $\mathcal{O}(N^4)$, które prawidłowo odtwarzają znak i rząd wielkości trój- i czterociałowych efektów w klatracie metanu.

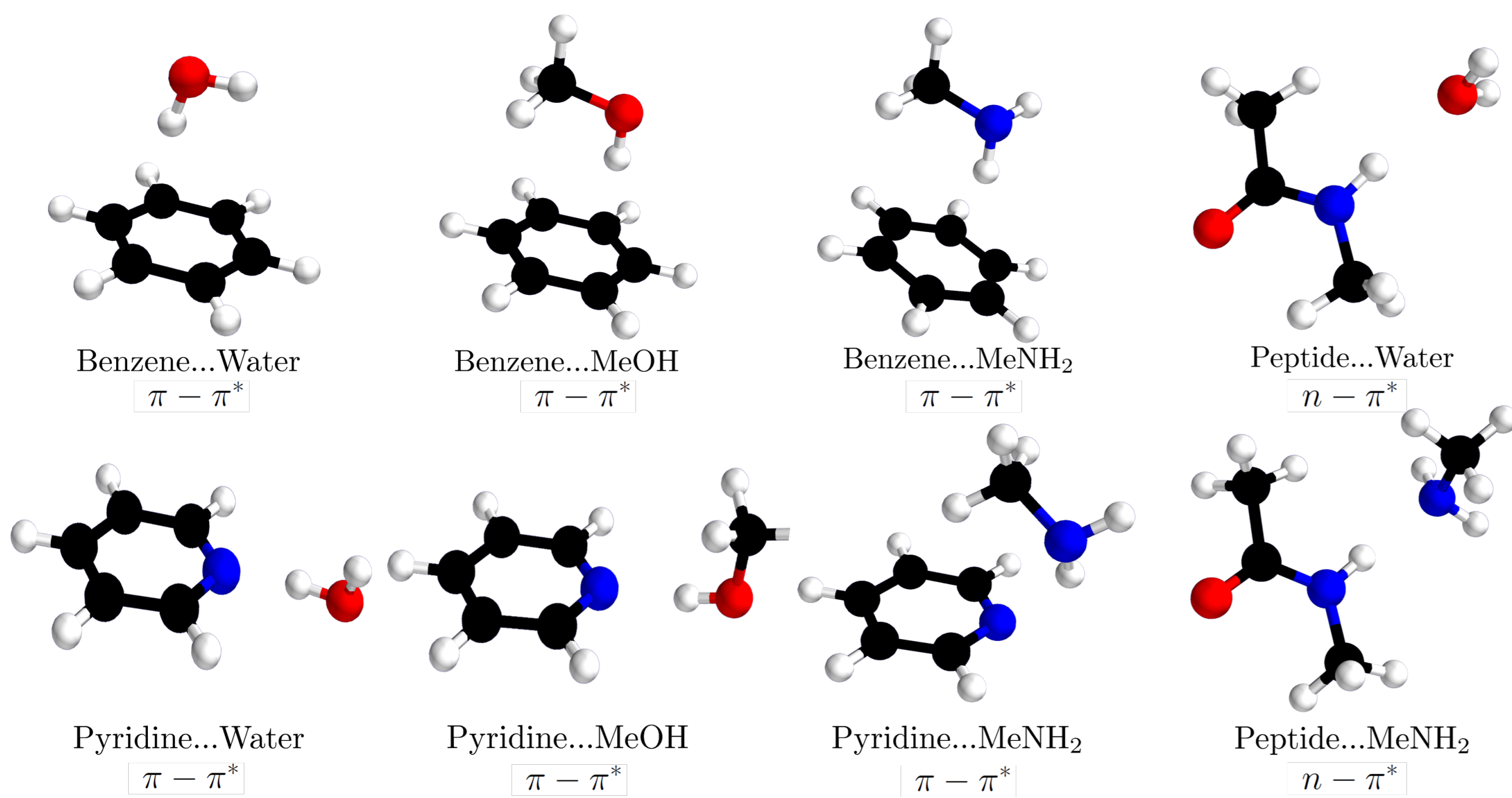
Suma trójciałowych wkładów do energii oddziaływania (kcal/mol) w klatracie $\text{CH}_4(\text{H}_2\text{O})_{20}$

	SCAN0	PBE0	SCAN	PBE	HF
RPA+RSE	0.40	0.74	0.41	0.94	0.53
RPA	0.64	-0.21	0.59	-2.01	0.53
DFT/HF	-0.11	4.39	-0.54	7.45	-0.27
Ref		1.04			



Oddziaływania w stanach wzbudzonych i układach silnie skorelowanych

Dr Michał Hapka, grupa prof. G. Chataśińskiego. Opis oddziaływań niekowalencyjnych, w których uczestniczą cząsteczki w stanach wzbudzonych lub cząsteczki o zdegenerowanych poziomach elektronowych, stanowi wyzwanie dla współczesnych metod chemii kwantowej. Opracowaliśmy wariant rachunku SAPT oparty o wielowyznacznikowe funkcje falowe, który pozwala na obliczenia energii oddziaływania w tego typu układach. Pozwoliło to, m.in. wykazać istotną rolę oddziaływań dyspersyjnych w stabilizacji kompleksów w stanach wzbudzonych typu $\pi - \pi^*$.

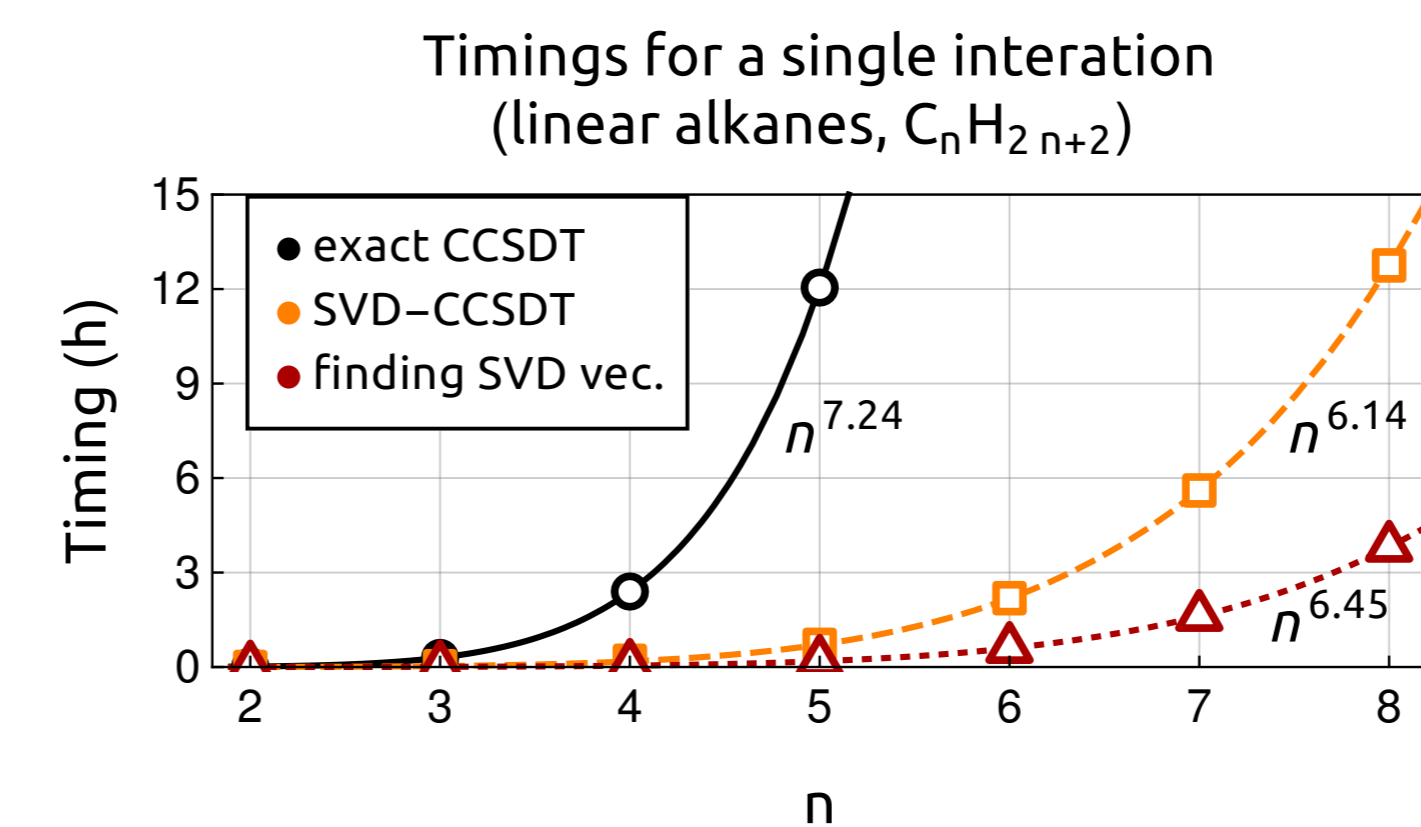
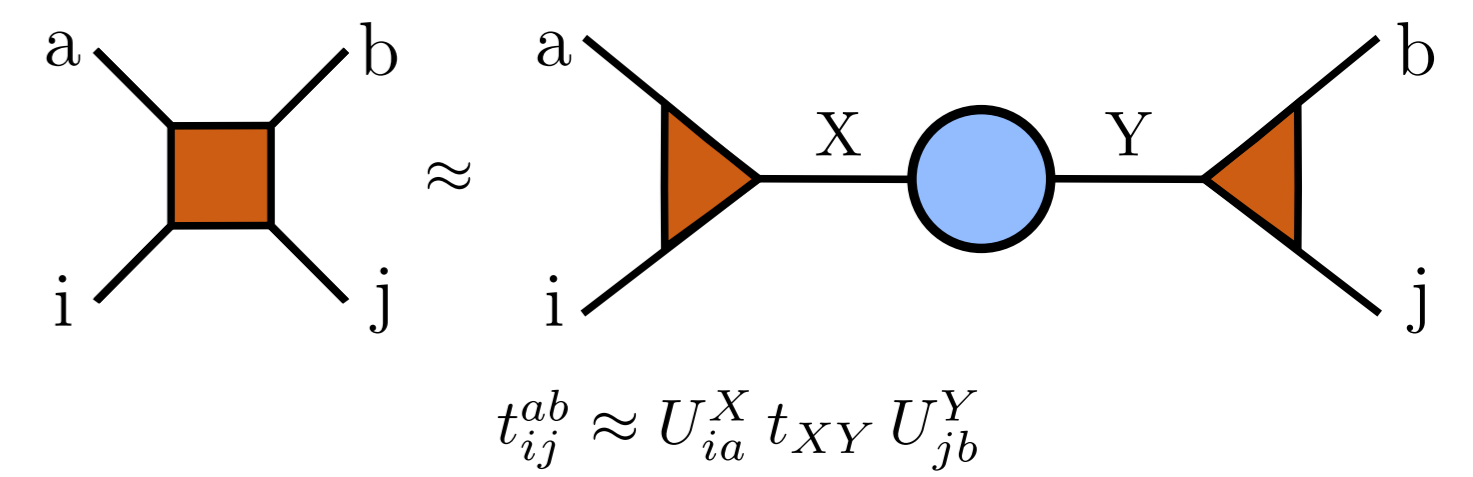


Różnica wkładów do energii oddziaływania obliczonych metodą SAPT(CAS) między kompleksami w stanach wzbudzonych i podstawowych (kcal/mol).

	$\Delta E_{\text{elst}}^{(1)}$	$\Delta E_{\text{exch}}^{(1)}$	$\Delta E_{\text{ind}}^{(2)}$	$\Delta E_{\text{exch-ind}}^{(2)}$	$\Delta E_{\text{disp}}^{(2)}$	$\Delta E_{\text{exch-disp}}^{(2)}$	$\Delta E_{\text{int}}^{\text{SAPT}}$
Benzene-Water	0.88	-0.35	0.11	-0.05	0.17	-0.05	0.72
Benzene-MeOH	0.98	-0.45	0.15	-0.08	0.24	-0.07	0.77
Benzene-MeNH ₂	0.54	-0.25	0.08	-0.03	0.22	-0.05	0.50
Pyridine-Water	-0.04	0.02	0.02	0.01	0.02	0.00	0.03
Pyridine-MeOH	-0.03	0.02	0.02	0.01	0.04	0.00	0.04
Pyridine-MeNH ₂	0.17	-0.15	0.04	-0.04	0.15	-0.03	0.14
Peptide-Water	0.71	-0.03	0.12	-0.03	-0.01	0.01	0.77
Peptide-MeNH ₂	0.71	0.05	-0.12	0.32	-0.10	0.05	0.91

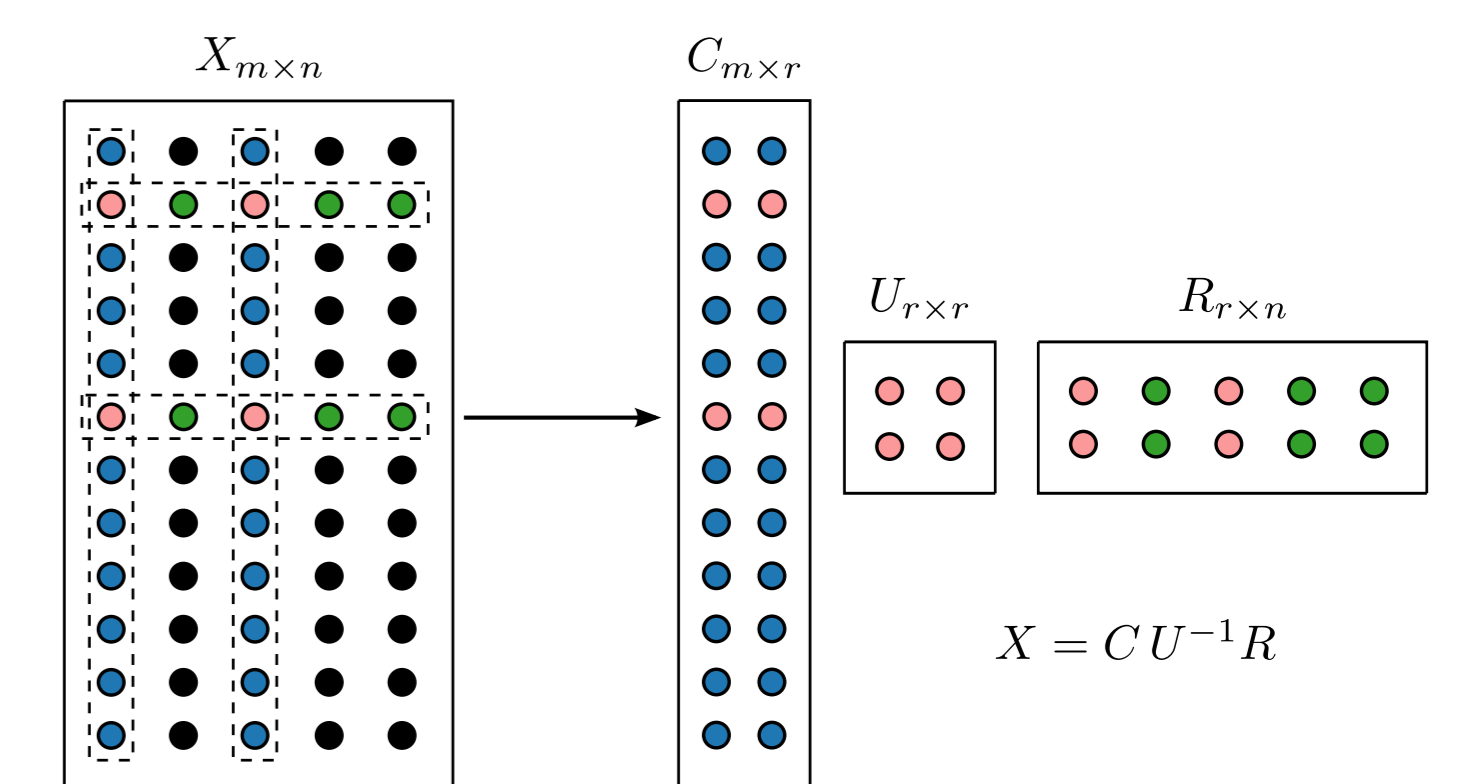
Dekompozycje tensorów w chemii kwantowej

Dr inż. Michał Lesiuk. Teoria sprzężonych klastrow jest obecnie jedną z najważniejszych metod chemii teoretycznej. W tej teorii funkcja falowa wieloatomowych cząsteczek jest parametryzowana z użyciem tzw. amplitud wzbudzeń. Niestety, liczba możliwych wzbudzeń rośnie szybko z liczbą elektronów w badanej cząsteczce, co czyni obliczenia dla większych układów bardzo kosztownymi.

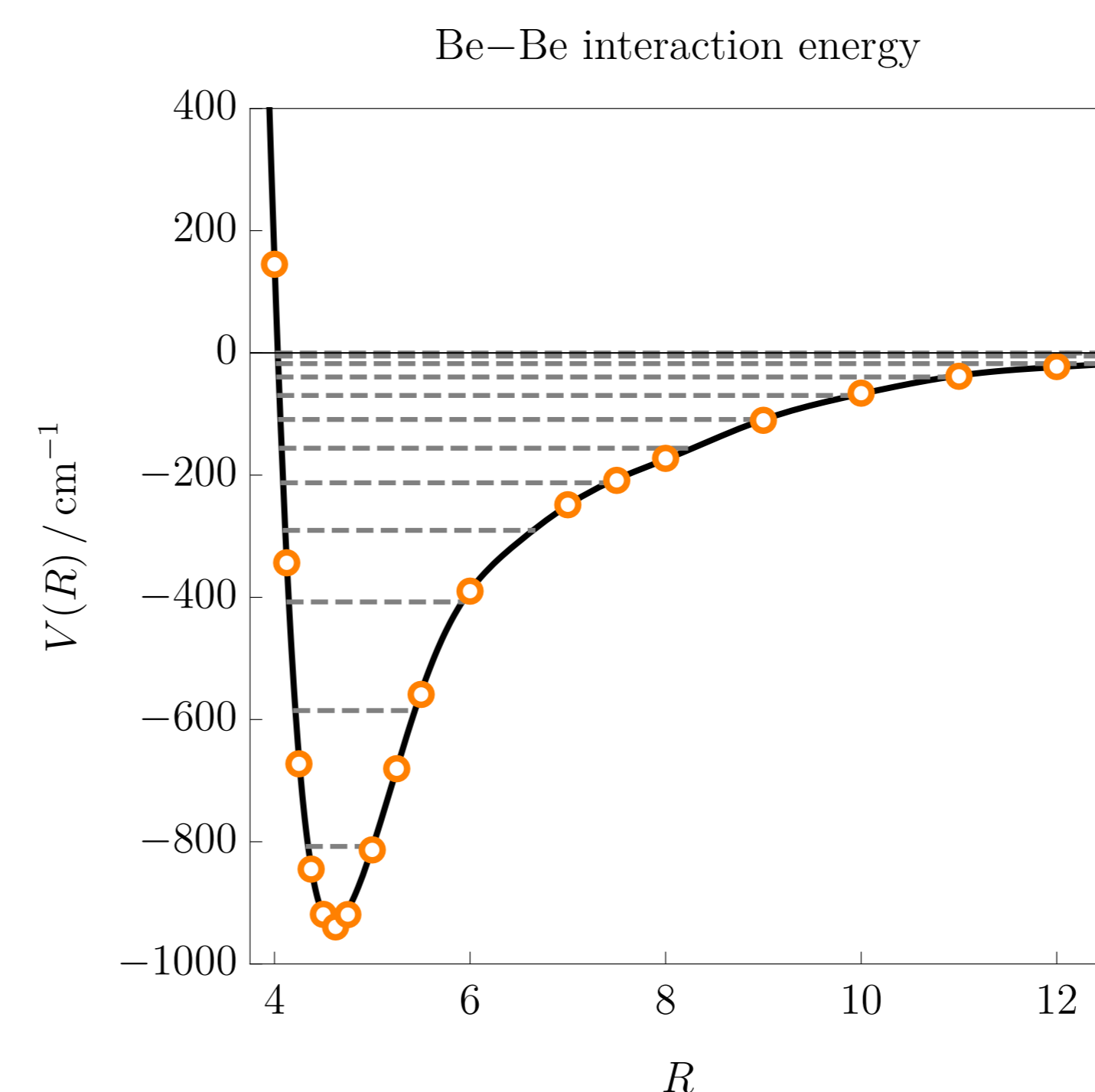


Metody oparte na dekompozycjach tensorów, zaproponowane oryginalnie do analizy wielowymiarowych zbiorów danych, stanowią nowy sposób wyeliminowania tego problemu. Pokazaliśmy, że zastosowanie dekompozycji tensorów pozwala zredukować koszt metod sprzężonych klastrow i zastosować je do układów rząd wielkości większych niż możliwe dotychczas. Jednocześnie, utrata dokładności wynikająca z dekompozycji jest pomijalna z punktu widzenia wielu zastosowań, a błąd względny uzyskiwanych wyników nie zwiększa się z rozmiarem układu.

Opis oddziaływania molekuł wieloatomowych oparty jest na koncepcji tzw. hiperpowierzchni energii potencjalnej, która opisuje energię układu w funkcji wzajemnej orientacji oddziaływających podukładów. Ponieważ hiperpowierzchnia jest zazwyczaj wielowymiarowa, np. dla oddziaływania dwóch sztywnych cząsteczek ma ona w ogólności sześć wymiarów, przedstawienie jej na siatce punktów wymagałoby ogromnej ilości obliczeń. Rozwijamy metody pozwalające otrzymać pełną hiperpowierzchnię energii potencjalnej obserwując jedynie niewielki zbiór punktów. Metody te oparte są na teorii uzupełniania macierzy, które dotychczas nie były nigdy zastosowane w chemii teoretycznej.



Dokładne obliczenia teoretyczne dla małych cząsteczek chemicznych znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach badań takich jak reakcje chemiczne ultrazimnych molekuł, astrochemia, czy metrologia, a także stanowią referencję do kalibracji bardziej zgrubnych metod teoretycznych. Zajmujemy się rozwojem i zastosowaniem metod teoretycznych służących do tego typu obliczeń. Wymaga to uwzględnienia szeregu subtelnych poprawek, wynikających z efektów relatywistycznych i elektrodynamiki kwantowej, a także dokładnej kontroli błędów obliczeń i ich minimalizacji z użyciem metod ekstrapolacyjnych. Dla przykładu, obliczenia wykonane dla dimeru Be są dokładniejsze niż obecnie dostępne wyniki eksperymentalne i prawidłowo przewidują pełne spektrum wibracyjne tego układu.



Teoria związków π -elektronowych

Dr hab. Leszek Stolarczyk. Związki π -elektronowe to płaskie molekuly zbudowane z atomów węgla, wodoru, oraz tzw. heteroatomów (azot, tlen, siarka, chlor, itp.). Do tej grupy związków zalicza się także molekuly lokalnie płaskie, m.in. fulereny i nanorurki węglowe, a także rozciągnięte układy periodyczne: polimery, takie jak poliacyetylen czy polianilina, oraz grafen (monowarstwa grafitu). Cechą charakterystyczną związków π -elektronowych jest silny wpływ struktury elektronowej (π -elektronowe rzędy wiązań) na długości wiązań w molekułach. Prowadzi to m.in. do takich efektów jak alternacja wiązań i wzbudzenia solitonowe w polienach. W przypadku węglowodorów o rozkładzie ładunku decyduje topologia molekuł: węglowodory naprzemienne i nienaprzemienne różnią się wyraźnie wartościami momentów dipolowych. Efekty te badane są przy użyciu prostych modeli π -elektronowych, wywodzących się z modelu HMO (Hückel Molecular Orbitals).

