

Uniwersytet Szczeciński

Instytut Fizyki

mgr inż. Filip Prątnicki

**Właściwości orbitali naturalnych stanów podstawowych układów  
dwuelektronowych**

Promotor: prof. zw. dr Jerzy Ciosłowski

**Streszczenie rozprawy doktorskiej**

Orbitale naturalne (NOs, *natural orbitals*) były obiektem zainteresowań fizyków i chemików kwantowych od ponad 50 lat. Pomimo tak długiej historii badań znaczna część ich właściwości w dalszym ciągu nie była dostatecznie dobrze zrozumiana. Między innymi bez odpowiedzi pozostawało jedno z fundamentalnych pytań, a mianowicie czy w układach kulombowskich mogą istnieć NOs o zerowych obsadzeniach (UNOs, *unoccupied natural orbitals*). Odpowiedź na to pytanie niesie ze sobą znaczące konsekwencje, bowiem nieistnienie UNOs jest warunkiem stosowalności niektórych formalizmów chemii kwantowej, takich jak EKT (*extended Koopmans theorem*) czy DMFT (*density-matrix functional theory*). Biorąc pod uwagę te braki w obecnym stanie wiedzy, przeprowadzono badania, w ramach których otrzymano i przeanalizowano właściwości, trendy i wyrażenia związane z NOs stanów podstawowych układów dwuelektronowych, takich jak atom helu, jego seria izoelektronowa i cząsteczka H<sub>2</sub>.

Dotychczasowe ograniczenia metod obliczeniowych rozwiązano formułując algorytm oparty na regularyzowanych szeregach Krylova, który umożliwił otrzymanie wyników dla układów dwuelektronowych z dokładnością nieosiągalną wcześniej w literaturze. Przeprowadzone wysoce dokładne obliczenia pozwoliły wykryć obecność tak zwanych solitonowych orbitali naturalnych (SoNOs, *solitonic natural orbitals*) zachowujących niemalże niezmiennie kształty przy zmianie parametrów kontrolnych, takich jak ładunek jądra  $Z$  lub odległość międzyjądrowa  $R$ , i cechujących się znaczną lokalizacją przestrzenną. Właściwości takich orbitali nie spełniają tożsamości asymptotycznych charakterystycznych dla zwykłych NOs. Analiza ewolucji So-

NOs ze zmianą  $Z$  w przypadku układów helopodobnych i  $R$  w przypadku cząsteczki  $H_2$  doprowadziła do wyznaczenia wartości ładunków jądra, dla których poszczególne SoNOs przechodzą w UNOs. Opracowany został również algorytm umożliwiający efektywną identyfikację SoNOs wśród NOs.

Poza odpowiedzią na fundamentalne pytanie dotyczące istnienia UNOs w układach kulombowskich w wyniku badań powstał bardzo bogaty zbiór danych numerycznych, które mogą w przyszłości zostać użyte do weryfikacji zakresu stosowalności, porównywania efektywności obliczeniowej i przeprowadzania testów porównawczych różnych metod chemii kwantowej.



Data, podpis  
16.05.2022 r.

Słowa kluczowe w języku polskim (odpowiedniki słów kluczowych w języku angielskim): orbitale naturalne, amplitudy naturalne, nieobsadzone orbitale naturalne, liczby obsadzeń, jawnie skorelowane funkcje bazowe, dwuelektronowe układy kulombowskie, atom helu, cząsteczka  $H_2$ , korelacja elektronowa, gęstość elektronowa, obliczenia chemii kwantowej.