

Teoria korelacji elektronowej w atomach i cząsteczkach

Wykładowca: **prof. dr hab. Stanisław Kucharski**

Treści merytoryczne:

Model cząstek niezależnych. Jednowyznacznikowa funkcja falowa. Równania Hartree-Focka. Pojęcie energii korelacji. Energia korelacji jako składnik całkowitej energii atomów i molekuł. Wkłady korelacyjne do własności molekularnych, energii dysocjacji, energii stanów przejściowych. Podstawowe metody wyznaczania korelacji elektronowej w atomach i cząsteczkach. Wyjście poza przybliżenie jednoelektronowe. Operatory drugiej kwantyzacji, reguły komutacji, wektor stanu w formalizmie liczby obsadzeń. Metoda oddziaływania konfiguracji (CI). Funkcja falowa w metodzie pełnego mieszania konfiguracji (FCI). Ograniczona metoda CI: CID - konfiguracje dwukrotnie wzbudzone, CISD – metoda CI ze wzbudzeniami pojedynczymi i podwójnymi, metoda CI uwzględniająca wyższe wzbudzenia elektronowe. Wyprowadzanie równań sekularnych w metodzie CI. Metoda Davidsona diagonalizacji dużych macierzy. Energia stanu podstawowego i stanów wzbudzonych w różnych modelach metody CI. Metoda bezpośredniego mieszania konfiguracji (DCI). Operatory wzbudzeń w ujęciu operatorów kreacji - anihilacji. Schemat iteracyjny w metodzie DCI. Rachunek zaburzeń w teorii korelacji elektronowej. Rachunek zaburzeń w ujęciu Brillouina-Wignera (BW) i w ujęciu Rayleigha-Schroedingera (RS). Poprawki perturbacyjne do funkcji falowej i do energii. Wyrazy renormalizacyjne w metodzie RS i sposoby ich generowania (bracketing technique). Wielociałowy rachunek zaburzeń i podział Moellera-Plesseta (MP). Operator korelacji elektronowej. Poprawki korelacyjne dla stanów Hartree-Focka. Pierwsza poprawka MP jako składnik energii Hartree-Focka. Drugi rząd rachunku zaburzeń Moellera-Plesseta dla stanów hartree-fockowskich i niehartree-fockowskich. Wyższe rzędy rachunku zaburzeń. Reguła $2n+1$. Metoda sprzężonych klasterów (CC). Eksponencjalna parametryzacja funkcji falowej. Rozwinięcie klasterowe. Operatory klasterowe wzbudzeń. Modele metody CC. Ogólna postać równań na amplitudy. Schemat iteracyjny w metodzie CC. Model CCSD(T), zastosowania i przykłady obliczeń metodą CC.

Cele przedmiotu:

Zapoznanie studentów z najważniejszymi metodami wyznaczania korelacji elektronowej, przedstawienie zalet i wad poszczególnych schematów obliczeniowych.

Efekty kształcenia:

Student powinien umieć scharakteryzować poszczególne metody, rozumieć ich wzajemne powiązania i zależności oraz umieć zinterpretować wyniki obliczeń.

Zalecana literatura:

1. L. Piela , Idee chemii kwantowej, PWN, Warszawa, 2004,
2. F. Jensen, Introduction to computational chemistry, J.Wiley&Sons, 2004.