

Abstract

The primary goal of this dissertation is to develop reliable and robust quantum chemical methods for molecules whose electronic structures feature strong electron correlation. We investigate neptunyl cation–cation interactions dissolved in water to establish the influence of electron correlation, relativistic effects, and interactions with the environment on the physical and chemical properties of actinide-containing molecules. For this purpose, we use density functional theory and relativistic correlated wave functions. Our study provides accurate bond lengths and electronic spectra and estimates the energetic stability of selected dications. We conclude that a model which treats strong electron correlation effects in a black-box and efficient way can significantly improve the performance of quantum chemical calculations on actinide-containing species. Therefore, we examine coupled-cluster theory tailored with the orbital-optimized pair coupled-cluster doubles model (pCCD) and density matrix renormalization group (DMRG) algorithm. These methods are benchmarked against challenging computational problems, including the dissociation of multiple bonds, electronic structures of diradicals, and stretching of various hydrogen structures. We determine the scope of applicability of truncated coupled-cluster theory tailored with pCCD and DMRG to molecules where the strong correlation models provide a meaningful description of the electronic structure. The developed methods together with quantum information theory measures are then used to examine the chromium dimer and uranium-containing compounds. The potential energy profile of the first molecule is correctly described in the near-equilibrium region by both frozen-pair and DMRG-tailored CCSD. However, both approaches have severe problems describing the hextuple bond's dissociation process. Frozen-pair coupled-cluster methods provide a relevant picture of bond-breaking and bond-forming processes in uranium-containing molecules. The obtained reaction energies agree well with higher-level methods. Our findings suggest that the tailored CCSD model covers electron correlation effects to a higher degree than the equivalent non-tailored method.

9.05.2022

Aleksandra Leszczyńska

Streszczenie

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej jest rozwój miarodajnych i skutecznych metod chemii kwantowej dla molekuł, których struktury elektronowe wymagają uwzględnienia silnej korelacji elektronowej. Badamy oddziaływania typu kation–kation między dwutlenkami neptunu w roztworze wody, aby określić wpływ korelacji elektronowej, efektów relatywistycznych oraz oddziaływań z rozpuszczalnikiem na fizyczne i chemiczne właściwości molekuł zawierających atomy aktynowców. W tym celu stosujemy teorię funkcjonału gęstości oraz relatywistyczne skorelowane funkcje falowe. Nasze obliczenia przewidują dokładne długości wiązań oraz spektra elektronowe, a także oszacowują stabilność struktur. Na tej podstawie wnioskujemy, że skuteczność metod chemii kwantowej dla molekuł zawierających aktynowce można poprawić poprzez modelowanie silnej korelacji elektronowej za pomocą czarnoskrzynkowych i wydajnych metod. Zatem, rozpatrujemy teorię sprzężonych klasterów dostosowaną za pomocą modelu *orbital-optimized pair coupled-cluster doubles* oraz algorytmu *density matrix renormalization group*. Testujemy wydajność tych metod w wymagających problemach obliczeniowych obejmujących dysocjację wiązań wielokrotnych, struktury elektronowe podwójnych rodników i rozciąganie różnych formacji wodorowych. Określamy zakres działania modeli z rodziny *tailored coupled-cluster* do molekuł, dla których metody oparte na *pCCD* oraz *DMRG* w poprawny sposób opisują struktury elektronowe. Badane modele oraz miary oparte na teorii informacji kwantowej wykorzystujemy do analizy dimeru chromu oraz związków chemicznych zawierających atomy uranu. Powierzchnia energii potencjalnej pierwszej molekuły jest poprawnie opisana za pomocą zarówno *frozen-pair* i *DMRG-tailored CCSD*, gdy odległość między atomami jest bliska długości wiązania. Jednakże, obie metody mają poważne problemy przy opisie rozciągania sześciokrotnego wiązania. Metody *frozen-pair coupled-cluster* trafnie opisują przerwanie i formowanie wiązań w związkach uranu. Uzyskane energie reakcji są zgodne z bardziej ścisłymi modelami. Nasze wyniki sugerują, że metody typu *tailored CCSD* są w stanie uwzględnić silną korelację elektronową w większym stopniu niż równoważne metody.

9.05.2022

Aleksandra Leszczyk