

Streszczenie

Niniejsza rozprawa doktorska analizuje rolę korelacji elektronowej w przybliżonych wersjach funkcjonałów wymiennie-korelacyjnych (XC) w ramach teorii funkcjonału gęstości Kohna-Shama (KS) (DFT). Ponieważ funkcjonały XC historycznie ewaluowano niemal wyłącznie na podstawie benchmarków opartych na energii, w rozprawie opracowano nową procedurę oceny jakości funkcjonałów, opartą na potencjale wymiennie-korelacyjnym KS, gęstości elektronowej i potencjałach jonizacji, z wykorzystaniem bardzo dokładnych danych referencyjnych uzyskanych metodami *ab initio* (FCI, CCSD(T), EOM CCSD).

Aby efektywnie przeprowadzić taką ocenę, przetestowano niezawodność istniejących schematów inwersji Kohna-Shama i opracowano strategie przewyżczania istniejących wyzwań w obliczaniu dokładnych potencjałów wymiennie-korelacyjnych KS z gęstości KS dla potencjałów hybrydowych oraz gęstości referencyjnych *ab initio*. W wyniku przeprowadzonej analizy wybrano procedurę inwersji Wu-Yanga i zastosowano ją do obliczenia potencjałów wymiennie-korelacyjnych uzyskanych z testowanych i referencyjnych gęstości elektronowych.

Wykorzystując opracowane narzędzia, przetestowano 155 funkcjonałów hybrydowych KS dostępnych w bibliotece LIBXC, porównując potencjały wymiennie-korelacyjne uzyskane z gęstości KS każdego funkcjonału hybrydowego z potencjałami referencyjnymi uzyskanymi z gęstości elektronowych metod FCI i CCSD(T). Analiza pokazała wyraźną hierarchię w obliczanych błędach analizowanych wielkości: błędy energii całkowitej były najmniejsze, następnie błędy gęstości, błędy potencjału jonizacji i wreszcie błędy potencjałów wymiennie-korelacyjnych, które były o trzy do czterech rzędów wielkości większe niż błędy energii całkowitej badanych funkcjonałów. Pokazano także, że jakość potencjału wymiennie-korelacyjnego KS jest bezpośrednio skorelowana z dokładnością potencjałów jonizacji, a rozkład całkowitego błędu energii całkowitej na części zależne od gęstości i funkcjonału, pokazał dominującą rolę części zależnej od postaci funkcjonału.

Kolejnym kluczowym rezultatem badań uzyskanym w ramach doktoratu było pokazanie, że główne cechy jakościowe potencjału korelacyjnego i gęstości korelacyjnej w funkcjonałach hybrydowych KS wynikają nie z półlokalnego funkcjonału korelacji, lecz z różnicy między półlokalną a dokładną wymianą Hartree-Focka. W oparciu o tę wiedzę i podejście *adiabatic-connection* opracowano nową procedurę optymalizacji globalnego funkcjonału hybrydowego. W rezultacie zdefiniowano jednoparametrowy funkcjonał nazwany UMK26. Optymalną wartość parametru funkcjonału UMK26 uzyskano poprzez minimalizację różnicy potencjałów jonizacji względem potencjałów jonizacji uzyskanych metodą EOM-CCSD dla zbioru wzorcowego złożonego z 16 układów. W porównaniu z konwencjonalnymi funkcjonałami hybrydowymi KS, UMK26 poprawia jakość potencjału korelacyjnego, gęstości skorelowanej, potencjałów HOMO i potencjałów walencyjnych dla 401 wartości referencyjnych i 63 układów, oraz jakości energii wzbudzeń, osiągając poziom funkcjonałów hybrydowych typu *range-separated* dedykowanych dla tego typu obliczeń. Przeprowadzono także krytyczną ocenę nowego funkcjonału UMK26 analizując błąd samooddziaływania (na zbiorze testowym SIE4x4) i krzywych dysocjacji cząstek. Tu także zaobserwowano jednoznaczną poprawę jakości otrzymanych wyników. Pomimo, że w testach termodynamicznych, nowy funkcjonał UMK26 nie zapewnia jednorodnej poprawy jakości, jego prosta, fizycznie transparentna konstrukcja jest podstawą efek-

tywnej procedury do projektowania funkcjonałów wymiennie-korelacyjnych, zarówno hybrydowych, typu range-separated jak i ich wariantów opartych o techniki uczenia maszynowego.

Rozprawa doktorska opiera się na dwóch publikacjach:

1. Vignesh Balaji Kumar, Szymon Śmiga, Ireneusz Grabowski; A Critical Evaluation of the Hybrid KS DFT Functionals Based on the KS Exchange-Correlation Potentials. *J. Phys. Chem. Lett.* 10 October 2024; 15 (40): 10219–10229.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.4c01979>
2. Vignesh Balaji Kumar, Szymon Śmiga, Rodrigo Araújo Mendes, Bogumiła Jezierska, Rodney Bartlett, and Ireneusz Grabowski, “On the Primary Role of Semi-Local and Exact-Exchange Difference in the Description of Correlation Effects in Hybrid Functionals” (*J. Chem. Theory Comput.* XXX, 2026),
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.6c00843>