

Tato disertační práce se zabývá třemi pilíři jakýchkoliv velmi přesných *ab initio* výpočtů: Hartreeho-Fockovým (HF) modelem, otázkou výběru vhodné báze a zahrnutím elektronové korelace.

Práce začíná studiem singulárních vlastností HF modelu. Zaměřujeme se v ní na systematické prozkoumání stability všech atomových systémů s uzavřenými slupkami až po xenon. K tomu využíváme tzv. Thoulessovu matici stability adaptovanou k symetrii problému. Pro získání celkového pohledu na stabilitu dané isoelektronické řady používáme poruchovou metodu do vysokých řádů. Následnou analýzou těchto poruchových řad dokážeme určit počátky narušení spinové a orbitální symetrie. Kromě toho v této práci navrhujeme fyzikální význam těchto nestabilit.

V další části této práce se zabýváme bází tzv. sturmovských funkcí a jejím použitím pro velmi přesné relativistické výpočty. V práci navrhujeme algoritmus pro numericky stabilní výpočet jedno- a dvou-elektronových maticových elementů. Tímto by měla být úspěšně překonána největší překážka bránící širšímu použití této báze. Praktická implementace navrženého algoritmu a významnost použití těchto sturmovských funkcí jsou ilustrovány na sérii atomových výpočtů. Jednou z počítaných veličin je tzv. amplituda narušení parity v atomu cesia. Jedná se o veličinu druhého řádu, a tedy o veličinu velmi citlivou na přesnost použitých vlnových funkcí.

V poslední části práce se zaměřujeme na započtení elektronové korelace. K tomu používáme dobře známou metodu vázaných klastrů (coupled clusters, CC) pro uzavřené slupky a kombinovanou konfigurační interakci (configuration interaction, CI) a CC metodu (metoda CI-CC) pro jednoelektronové otevřené slupky. Využijeme sférické symetrie atomů a navrhujeme formulaci metod CC a CI-CC v podobě adaptované k této symetrii. Díky tomuto postřehu se velmi výrazně sníží počet členů, které je nutné do výpočtu zahrnout, stejně jako počet rovnic na vyřešení. Použití navrženého přístupu ilustrujeme na výpočtech ionizačních energií alkalických kovů.