

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Wybrane aspekty teoretycznego przewidywania widm kompleksów van der Waalsa ze spektroskopową dokładnością

Wiarygodny teoretyczny opis oddziaływań międzycząsteczkowych ma ogromne znaczenie w zrozumieniu otaczającej nas przyrody. Postęp w rozwoju metod teoretycznych oraz wzrost mocy obliczeniowych, który nastąpił w ostatnich latach, umożliwił wyjście poza jedynie jakościową zgodność. Dokładność obliczanych właściwości fizycznych dla niewielkich kompleksów molekularnych wzrosła i w niektórych przypadkach jest w stanie wspomóc interpretacje eksperymentów, a nawet dostarczać danych wtedy, gdy nie ma potrzebnej informacji eksperymentalnej. Jednocześnie jednak sięgamy po coraz bardziej wymagające układy, których dokładny opis znowu zbliża nas do obecnych granic wydajności metod i sprzętu. Badania prowadzone w ramach pracy doktorskiej miały na celu zademonstrowanie, jak można wykorzystać dokładne wyniki teoretyczne do rozwiązywania problemów interpretacyjnych w doświadczeniu, ale także zaproponowanie metody przybliżonej modelowania oddziaływań, która pozwala na obniżenie kosztów obliczeń właściwości spektroskopowych kompleksów bez znaczącej utraty dokładności.

W pracy rozważano kompleks cząsteczek H_2 i CO , który ma kluczowe znaczenie w astrofizyce w związku z powszechnością ich występowania we Wszechświecie. Celem autora była pełna interpretacja widm doświadczalnych dla *ortho* H_2 - CO , które zostały zmierzone już w 1998 roku, ale ciągle jeszcze nie wywnioskowano z nich układu poziomów energetycznych kompleksu. Aby zwiększyć precyzję opisu teoretycznego, znaleziono pozycje niskoenergetycznych rezonansów, które mają kluczowe znaczenie w interpretacji widma. Wykorzystano tę okazję, aby zbadać też rezonanse dla innych izotopologów i odmian spinyowych tego kompleksu, *para* H_2 - CO , HD - CO , *ortho* D_2 - CO i *para* D_2 - CO , i w ten sposób uzupełnić dane literaturowe. Dzięki informacji o energiach stanów związanych i rezonansów, oraz odpowiadających im funkcjach falowych, wygenerowano widmo teoretyczne dla *ortho* H_2 - CO . Porównanie go do widma eksperymentalnego pozwoliło na interpretację poszczególnych linii, a nawet na poprawienie eksperymentalnych energii przejść. W

kolejnym etapie wydedukowano z tych energii, w oparciu o oryginalny algorytm, 84% eksperymentalnych poziomów oscylacyjno-rotacyjnych. Pokazano też, że w oparciu o dostępne dane eksperymentalne nie można wyznaczyć pozostałych poziomów. Wykorzystując wspomniany algorytm oraz obliczone widma dla *orto*D₂-CO, wykonano też analizę widma eksperymentalnego dla tego kompleksu, które były częściowo zinterpretowane już wcześniej. Pozwoliło to na wprowadzenie drobnych korekt do tamtych wyników oraz wyznaczenie kolejnych poziomów energetycznych, w tym wszystkich brakujących dla stanów związanych. Zaprezentowane badania pokazały, że teoretyczny opis kompleksów słabo oddziałujących cząsteczek, jeśli jest przeprowadzony z odpowiednią dokładnością, może być skutecznie wykorzystany do szczegółowej analizy wyników doświadczalnych.

W pracy zaproponowano też nową metodę uwzględniania wpływu nieszywności cząsteczek na energię oddziaływania międzymolekularnego przy konstruowaniu powierzchni o zredukowanym wymiarze. Procedurę tę nazwano uśrednianiem adiabatycznym. Wykonano jej testy dla wymagającego kompleksu HF-HF, charakteryzującego się znacznie silniejszym oddziaływaniem i większą anizotropią niż H₂-CO. Pokazały one, że powierzchnia adiabatyczna daje wyniki bliższe danym odniesienia, niż stosowana wcześniej powierzchnia otrzymana ze zwykłego uśredniania po drganiach cząsteczek. Otwiera to perspektywę tworzenia powierzchni energii oddziaływania, które, w połączeniu z przybliżonym opisem dynamiki, będą prowadziły do widm o bardzo wysokiej dokładności.