

## Streszczenie

# Charakterystyka stanów elektronowych cząsteczek KH i RbH oraz ich jonów na podstawie wieloreferencyjnej metody sprzężonych klasterów

Celem rozprawy doktorskiej jest precyzyjna charakterystyka stanów elektronowych wodorków metali alkalicznych oraz ich jonów przy użyciu metod *ab initio* z korelacją wszystkich elektronów. Przedmiotem badań są cząsteczki KH i RbH oraz jony  $KH^+$ ,  $RbH^+$ ,  $KH^-$  i  $RbH^-$ . Te układy są także interesującym przedmiotem badań eksperymentalnych prowadzonych w ultraniskich temperaturach. Jednakże dla właściwej interpretacji obserwowanych efektów konieczna jest relatywnie dokładna znajomość krzywych energii potencjalnej. Znajomość tych krzywych pozwala na pełny opis struktury oscylacyjnej, mechanizmu zrywania wiązania oraz kompletu własności molekularnych.

Analizowane cząsteczki dysocjują na fragmenty otwartopowłokowe, natomiast ich jony są układami otwartopowłokowymi. Taki stan rzeczy nastęca trudności w wyborze metody obliczeniowej. Konsystentne obliczenia energii w funkcji długości wiązania wymagałyby stosowania metody Hartree-Focka bez restrykcji spinowych (UHF), z jej znanymi niedogodnościami takimi jak kontaminacja spinowa czy pojawiający się brak zbieżności rozwiązań zarówno na poziomie metody Hartree-Focka jak i w metodach posthartree-fockowskich (zwłaszcza dla dużych wartości R). W rozprawie doktorskiej zaproponowano rozwiązanie, które umożliwia zastosowanie metody Hartree-Focka z restrykcjami spinowymi (RHF), tym samym unikając problemów związanych z użyciem funkcji UHF. Mianowicie, za układ referencyjny, przyjęto dwukrotnie zjonizowaną molekułę  $MeH^{2+}$ , która, sama będąc układem zamkniętopowłokowym, także dysocjuje na fragmenty zamkniętopowłokowe. Jeżeli dla takiego układu referencyjnego zastosujemy wieloreferencyjną metodę sprzężonych klasterów (CC) sformułowaną w sektorze (2,0) przestrzeni Focka (FS) to otrzymamy rezultaty odnoszące się do neutralnej molekuly. Oznaczenie sektora przestrzeni Focka jako (2,0) oznacza, że sektor ten opisuje strukturę elektronową po przyłączeniu do układu referencyjnego dwóch elektronów. W przypadku wodorków metali alkalicznych dwukrotnie zjonizowana molekula  $MeH^{2+}$ , dysocjuje na (zamkniętopowłokowy) kation metalu alkalicznego i proton. Zatem zasadnicza przeszkoda w stosowaniu zamkniętopowłokowego formalizmu obliczeniowego została usunięta.

Etapem pośrednim dla obliczeń w sektorze (2,0) są obliczenia dla sektora (1,0), a więc dla układu powstałego po przyłączeniu jednego elektronu do dwudodatniego układu referencyjnego. Sektor (1,0) stosuje się w obliczeniach standardowego (tj. pojedynczego) powinowactwa elektronowego, o ile jako układ referencyjny przyjmujemy neutralną molekułę. Natomiast przyjmując dwudodatni jon jako strukturę referencyjną otrzymamy wyniki odnoszące się do jednododatnich jonów. Zatem obok krzywych energii potencjalnej cząsteczek KH i RbH otrzymujemy – przy tym samym

zamkniętopowłokowym układzie referencyjnym – także krzywe energii potencjalnej dla jonów  $KH^+$  i  $RbH^+$ .

Uzupełniając, wykonano obliczenia energii dla stanu podstawowego jonów ujemnych wspomnianych molekuł zakładając tym razem, że układem odniesienia jest dwuujemny jon  $MeH^{2-}$ . Uzyskanie wyników odnoszących się do jonów  $MeH^-$  wymagało zastosowania metody FS-CC w sektorze (0,1). Podobnie jak w przypadku cząsteczek neutralnych czy jonów jednododatnich, taka strategia także umożliwiała przeprowadzenie obliczeń w całym zakresie odległości międzyatomowych dla funkcji referencyjnej RHF.

Innym elementem, który należało wziąć pod uwagę w obliczeniach jest fakt, że w przypadku cięższych metali alkalicznych, jak potas czy rubid, efekty relatywistyczne nie są zaniedbywalne. Wobec tego, zostały one uwzględnione w obliczeniach na poziomie metody DK3 (Douglas-Kroll third order) i/lub IOTC (Infinite-Order Two-Component). Zastosowana w obliczeniach (dla cząsteczek KH oraz RbH) metoda sprzężonych klasterów, zawierająca moduł FS-CC, stanowi lokalny wariant użytych pakietów obliczeniowych ACES II i GAMESS.

Warto również zaznaczyć, że dla cząsteczek oraz kationów opracowano nowe bazy funkcyjne, stosując metodę *even tempered*. Jakość tak otrzymanych nowych baz została przetestowana poprzez wykonanie obliczeń energii wbudzeń dla atomów potasu, rubidu i wodoru.

Reasumując, po raz pierwszy w literaturze wykonano obliczenia dla cząsteczek KH i RbH oraz jonów  $KH^+$ ,  $RbH^+$ ,  $KH^-$  i  $RbH^-$  przy użyciu wieloreferencyjnej metody sprzężonych klasterów z wykorzystaniem trzech sektorów walencyjnej przestrzeni Focka: (2,0), (1,0) oraz (0,1). Niestandardowe podejście do obliczania energii dla wspomnianych układów pozwoliło na otrzymanie poprawnych krzywych energii potencjalnej w całym zakresie odległości międzyatomowych i na ich podstawie wyznaczenie wybranych stałych spektroskopowych na bazie funkcji referencyjnej RHF bez problemów z uzbieżnieniem równań czy kontaminacją spinową.