

Streszczenie pracy doktorskiej

Temat pracy: Nowe modele metody sprzężonych klasterów do opisu stanów elektronowych z trzema niesparowanymi elektronami

Autor: Marta Olszówka

Promotor: prof. dr hab. Monika Musiał

Streszczenie: Tematem niniejszej pracy są nowe metody kwantowochemiczne służące do opisu stanów elektronowych układów posiadających trzy niesparowane elektrony. Metody te są oparte na formalizmie równań ruchu (EOM) sprzężonych klasterów (CC). Podejście przedstawione w pracy doktorskiej pozwala na przezwycięzenie trudności charakterystycznych dla układów otwartopowłokowych. Trudności te zazwyczaj są wynikiem wyznaczenia stanu referencyjnego metodą Hartree-Focka bez ograniczeń spinowych (UHF). Nowy schemat obliczeniowy, zaproponowany przez nas, umożliwia przyjęcie za stan referencyjny funkcji Hartree-Focka z ograniczeniami spinowymi (RHF). Istotą tego schematu dla układów o trzech niesparowanych elektronach A jest wyznaczenie funkcji referencyjnej dla molekuly dodatnio zjonizowanej, pozbawionej trzech elektronów A^{3+} . W ten sposób otrzymujemy kation, który stanowi dogodny punkt wyjściowy obliczeń. Trójdotatni kation musi w dalszej kolejności zostać przekształcony w obojętną molekułę, co może zostać zrealizowane na drodze obliczeń potrójnego powinowactwa elektronowego (TEA). Metoda TEA-EOM-CC pozwala wyznaczyć energie i funkcje falowe dla stanu postawowego i stanów wzbudzonych wyjściowego układu A o trzech niesparowanych elektronach. Proponowany schemat obliczeniowy szczególnie nadaje się do wyznaczania krzywych energii potencjalnej i opisu zrywania wiązań w układach dysocjujących na stany otwartopowłokowe.

W zakres zrealizowanych badań wchodzi wyprowadzenie odpowiednich równań, ich implementacja oraz wykonanie obliczeń na poziomie modelu TEA-EOM-CCSD. Do zobrażenia opisanego wyżej podejścia posłużyły dwuatomowe molekuly LiC i NaC¹.

Podobne rozumowanie możliwe jest dla układów o innej ilości niesparowanych elektronów. W niniejszej pracy dodatkowo rozważono wyznaczenie właściwości molekularnego tlenu², który w stanie podstawowym jest trypletem, czyli posiada dwa niesparowane elektrony. Daje to możliwość zastosowania modelu podwójnego potencjału jonizacji (DIP) lub podwójnego powinowactwa elektronowego (DEA). Modele te zostały już uprzednio zaimplementowane i są dostępne w niektórych pakietach obliczeniowych. Oba modele zostały zastosowane w odniesieniu do molekuly O₂, a ich wyniki porównano ze sobą.

Końcowa część pracy zawiera wyniki obliczeń teorii funkcjonału gęstości (DFT). Celem tej części jest zweryfikowanie, czy rozważania na temat własności rodników LiC i NaC mogą stanowić podstawę badania oddziaływań między nanostrukturami węglowymi, a atomami metali alkalicznych. Rozważono takie nanostruktury, jak grafen, nanorurki o chiralności (5,5) i (5,0). Są one zaliczane do materiałów periodycznych, których właściwości mogą być badane w formalizmie DFT przy użyciu pseudopotencjałów oraz bazy fal płaskich. W przypadku nanomateriałów rozmiary układu znacznie przekraczają możliwości obliczeniowe większości metod *ab initio*. Z tego względu niezwykle istotne jest opracowanie uproszczonych modeli, które mogą służyć jako odniesienie dla obliczeń DFT.

¹M. Musiał, M. Olszówka, D. I. Lyakh, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **137**, 174102 (2012)

²M. Olszówka, M. Musiał, *Mol. Phys.*, **112**, 609 (2014)