

STRESZCZENIE

Podjęty w niniejszej rozprawie problem badawczy koncentruje się na teoretycznym opisie konsekwencji oddziaływania materii molekularnej z polem elektrycznym w warunkach ograniczenia przestrzennego (kompresji orbitalnej). Za cel pracy postawiono sobie w szczególności ilościową i jakościową analizę wpływu ograniczenia przestrzennego o symetrii cylindrycznej na liniowe oraz nieliniowe właściwości elektryczne różnego typu molekuł (polarnych cząsteczek dwuatomowych, molekuł π -elektronowych, związków gazów szlachetnych) oraz kompleksów molekularnych z wiązaniem wodorowym. W prowadzonych badaniach wykorzystano wyłącznie metody obliczeniowe chemii kwantowej oparte na funkcji falowej, przede wszystkim te wychodzące poza przybliżenie cząstek niezależnych.

Badania teoretyczne przeprowadzone dla rozważanych układów molekularnych wykazały, iż wraz ze wzrostem siły ograniczenia przestrzennego następować mogą zwiększenie, zmniejszenie lub niemonotoniczne zmiany w wartościach analizowanych właściwości elektrycznych. Wniosek ten odnosi się w szczególności do momentu dipolowego oraz pierwszej hiperpolaryzowalności rozważanych molekuł π -elektronowych. Co warto podkreślić, uzyskane rezultaty wskazują na możliwość wzmocnienia nieliniowej odpowiedzi elektrycznej układów molekularnych pod wpływem ograniczenia przestrzennego o symetrii cylindrycznej. Przedstawione wyniki pozwalają również sformułować tezę, iż *czysty* efekt kompresji orbitalnej przyczynia się do zmniejszenia polaryzowalności dipolowej układów molekularnych. Ponadto, rezultaty przeprowadzonych badań pokazały, iż wraz ze wzrostem siły kompresji orbitalnej zmniejsza się udział korelacji elektronowej w wartościach momentu dipolowego, polaryzowalności, a w szczególności pierwszej hiperpolaryzowalności. Co więcej, prawidłowy opis teoretyczny właściwości elektrycznych molekuł, w obecności cylindrycznego potencjału harmonicznego, możliwy jest w ramach przybliżenia zaniedbującego korelację ruchu elektronów powłok wewnętrznych.

Na podstawie systematycznej analizy porównawczej wyników uzyskanych w ramach różnych modeli ograniczenia przestrzennego (potencjał harmoniczny, klatki chemiczne w postaci nanorurek węglowych oraz struktury helowe o topologii odpowiadającej nanorurkom węglowym) wykazano, iż potencjały analityczne stanowić mogą adekwatną reprezentację inercyjnego otoczenia chemicznego molekuly. Modele takie są jednakże zbyt uproszczone, aby oddać wszystkie źródła zmian we właściwościach elektrycznych cząsteczek umieszczonych wewnątrz bardziej złożonych struktur, takich jak nanorurki węglowe. Najbardziej znaczące zmiany w wartościach momentu dipolowego, polaryzowalności oraz pierwszej hiperpolaryzowalności rozważanych molekuł polarnych obserwowane są wówczas, gdy efekt kompresji orbitalnej modelowany jest przy użyciu nanostruktur węglowych.

Analiza natury oddziaływań kompleksów molekularnych z wiązaniem wodorowym wykazała, iż w warunkach silnej kompresji orbitalnej stabilność rozważanych układów maleje. Dominujący wpływ na sposób, w jaki zmienia się całkowita energia oddziaływania badanych układów dwuciałowych mają przyczynki elektrostatyczny oraz wymienny. Wykazano przy tym, iż zastosowanie potencjału harmonicznego do modelowania efektu ograniczenia przestrzennego prowadzi do kilkukrotnego wzrostu wartości błędu superpozycji bazy. Ponadto rezultaty badań poświęconych charakterystyce wpływu kompresji orbitalnej na zjawisko kooperatywności wiązań wodorowych pozwalają sądzić, iż ograniczenie przestrzenne może mieć istotny wpływ na przebieg procesów związanych z formacją struktur molekularnych o różnym stopniu złożoności (np. kryształów molekularnych).

W ramach przeprowadzonych badań wykazano również, iż jedną z konsekwencji obecności ograniczenia przestrzennego jest zmniejszenie odległości pomiędzy atomami budującymi układy molekularne. Uwaga ta dotyczy zarówno oddziaływań o charakterze kowalencyjnym i jonowym, jak i wiązań wodorowych. Ponadto uzyskane rezultaty wskazują, iż prawidłowy opis teoretyczny właściwości elektrycznych molekuł w warunkach silnej kompresji orbitalnej wymaga uwzględnienia efektów związanych z relaksacją strukturalną.