

Kwantowo-chemiczny opis wpływu ograniczenia przestrzennego na właściwości elektryczne układów atomowych i molekularnych

Marta Chołuj

Streszczenie

Celem zaprezentowanych w niniejszej dysertacji badań było scharakteryzowanie wpływu ograniczenia przestrzennego na właściwości elektryczne układów atomowych i molekularnych. Efekt ograniczenia przestrzennego modelowano przy użyciu potencjału harmonicznego o symetrii cylindrycznej i sferycznej. Dostępna literatura przedmiotu dostarcza wielu informacji na temat zmian właściwości elektrycznych obiektów chemicznych w ograniczonych przestrzeniach. Niemniej jednak, pomimo licznych badań w tym zakresie, w dalszym ciągu wskazać można wiele istotnych aspektów, które nie zostały do tej pory przeanalizowane.

Przeprowadzono analizę zmian elektrycznych właściwości molekuł CO, BF, LiH, LiF, HF, HCl, HCN, OCS, HArF, ClCCH, HCCCN, CO₂, HCCH, poddanych działaniu sferycznego potencjału harmonicznego. Na tej podstawie zaobserwowano, że zachowanie elektrycznych właściwości w potencjale sferycznym znacząco się różni w zależności od badanego układu. Dokonano również charakterystyki zależności momentu dipolowego i (hiper)polaryzowalności od względnego położenia cząsteczki o strukturze liniowej i sferycznego potencjału harmonicznego oraz podjęto próbę oceny wpływu topologii środowiska ograniczającego na molekularne właściwości elektryczne. W zdecydowanej większości przypadków zaobserwowano znaczące różnice w wartościach elektrycznych właściwości, uzyskanych w sferycznym i cylindrycznym ograniczeniu przestrzennym dla poszczególnych sił kompresji orbitalnej. Niemniej jednak porównując rezultaty otrzymane w potencjale sferycznym i cylindrycznym należy mieć na uwadze fakt, iż wartości momentu dipolowego oraz (hiper)polaryzowalności silnie zależą od względnego położenia badanego układu i sferycznego potencjału harmonicznego (co potwierdziły obliczenia przeprowadzone dla cząsteczki LiH).

Istotnym elementem badań zaprezentowanych w niniejszej dysertacji były wysokiej dokładności obliczenia polaryzowalności i drugiej hiperpolaryzowalności izolowanego i przestrzennie ograniczonego jonu H⁻ oraz analiza aspektów metodologicznych tych obliczeń. Jon H⁻ jest niezwykle ciekawym układem, a kwantowo-chemiczne badania jego elektrycznych

właściwości ciągle jeszcze stanowią wyzwanie dla obecnie dostępnych metod obliczeniowych. Na podstawie przeprowadzonych rozważań wykazano, że dobór odpowiedniej bazy funkcyjnej oraz amplitudy pola elektrycznego w procedurze różniczkowania numerycznego są czynnikami warunkującymi uzyskanie poprawnych wyników. Zaobserwowano również, że ograniczenie przestrzenne, reprezentowane przez sferyczny potencjał harmoniczny, powoduje redukcję wartości polaryzowalności i drugiej hiperpolaryzowalności H.

Rezultaty przeprowadzonych badań demonstrują, że wraz ze wzrostem siły ograniczenia przestrzennego, modelowanego za pomocą cylindrycznego potencjału harmonicznego, następuje zmniejszenie zarówno wkładów elektronowych jak i wibracyjnych do elektrycznych właściwości kompleksów $\text{HCN}\cdots\text{HCN}$ i $\text{HCN}\cdots\text{HNC}$. Jednakże wkłady elektronowe są silniej redukowane przez ograniczenie przestrzenne. Z tego powodu znaczenie wkładów wibracyjnych w opisie elektrycznej odpowiedzi kompleksów molekularnych jest wyraźnie większe, gdy są one poddane działaniu ograniczenia przestrzennego. Takie samo zachowanie zaobserwowano wcześniej dla polaryzowalności i drugiej hiperpolaryzowalności cząsteczek HCCCN , HCN , HCCH i CO_2 .

Interesującym aspektem o znaczeniu poznawczym jest próba określenia wpływu ograniczenia przestrzennego na proces absorpcji dwufotonowej. Proces ten jest od wielu lat intensywnie badany na polu eksperymentalnym oraz teoretycznym i stanowi obecnie jedno z najważniejszych narzędzi spektroskopowych. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń udało się wykazać, że obecność cylindrycznego potencjału harmonicznego znacząco modyfikuje dwufotonową odpowiedź cząsteczki wodorku litu. Jedną z najważniejszych obserwacji jest fakt, iż w pewnym zakresie długości wiązania LiH wzrost siły kompresji orbitalnej powoduje duże wzmocnienie dwufotonowej odpowiedzi badanego układu.

Przeprowadzono również systematyczną analizę zachowania funkcjonałów korelacyjno-wymiennych w opisie właściwości elektrycznych przestrzennie ograniczonych molekuł. Do obliczeń wykorzystano 35 różnych funkcjonałów. Wyniki, które otrzymano dla izolowanych i przestrzennie ograniczonych cząsteczek HF , HCN , OCS , HArF i ClCCH demonstrują, że zachowanie analizowanych funkcjonałów różni się znacząco w zależności od badanej wielkości i układu, a także od siły ograniczenia przestrzennego, reprezentowanego przez cylindryczny potencjał harmoniczny. Z tego powodu w oparciu o przeprowadzoną analizę nie jest możliwe wskazanie funkcjonałów, które mogłyby zostać z powodzeniem zastosowane do obliczeń elektrycznych właściwości molekuł zarówno w próżni jak i w obecności potencjału ograniczającego. Jednoznacznie wskazuje to na fakt, iż w dalszym ciągu istnieje

zapotrzebowanie na nowe funkcjonały przeznaczone do obliczeń molekularnych właściwości elektrycznych.

Podsumowując całokształt omówionych w niniejszej dysertacji badań można stwierdzić, że ograniczenie przestrzenne ma bardzo duży wpływ na elektryczne właściwości układów atomowych i molekularnych. Dzięki przeprowadzonym kwantowo-chemicznym obliczeniom udało się dokonać kilku cennych obserwacji zarówno o charakterze poznawczym jak i metodologicznym. Uzyskane rezultaty stanowią zatem istotne źródło wiedzy oraz inspirację do dalszych badań w tym zakresie.