

Streszczenie

Wieloreferencyjna metoda sprzężonych klasterów w zastosowaniu do opisu procesów dysocjacji wybranych dwuatomowych połączeń metali alkalicznych oraz ziem alkalicznych

mgr Grzegorz Skrzyński

Niniejsza praca doktorska przedstawia kompleksowe, teoretyczne badania krzywych energii potencjalnej oraz stałych spektroskopowych dla czterech układów dwuatomowych złożonych z metali alkalicznych i/lub metali ziem alkalicznych, tj.: molekuly $LiRb$ oraz kationów molekularnych $LiRb^+$, $LiMg^+$ i $NaMg^+$. Opis procesu dysocjacji takich układów sprawia trudności obliczeniowe ze względu na otwartopowłokowy charakter dysocjujących fragmentów. Zwykle niemożliwe jest skorzystanie z metody obliczeniowej opartej na funkcji Hartree-Focka z restrykcjami spinowymi (RHF), a alternatywne podejście z użyciem metod opartych na funkcji Hartree-Focka bez restrykcji spinowych (UHF) lub otwartopowłokowej funkcji Hartree-Focka z restrykcjami spinowymi (ROHF) może powodować problemy ze zbieżnością równań.

W głównej części badań zastosowano zaawansowaną strategię obliczeniową opartą na wieloreferencyjnej metodzie sprzężonych klasterów w ujęciu przestrzeni Focka z użyciem hamiltonianu pośredniego IH-FS-CC w sektorach (1,0) i (2,0). Dzięki przyjęciu jako układ referencyjny cząsteczki w stanie wielokrotnie zjonizowanym dodatkowo, a następnie użyciu formalizmu stosowanego przy wyznaczaniu powinowactwa elektronowego, możliwe staje się uzyskanie zamkniętopowłokowych fragmentów po dysocjacji oraz skorzystanie z funkcji referencyjnej RHF w całym zakresie odległości międzyatomowych. Podejście to zapewnia wysoką dokładność, między innymi dzięki wymiarowej ekstensywności metody IH-FS-CC, a także eliminuje problem występowania stanów intruderowych oraz pozwala na opis dużej liczby stanów elektronowych, z uwzględnieniem pełnej korelacji elektronowej. W badaniach uwzględniono wpływ efektów relatywistycznych na wartości obliczonych stałych spektroskopowych dzięki użyciu skalarnej poprawki relatywistycznej trzeciego rzędu Douglasa-Krolla (DK3).

W przypadku kationu molekularnego $LiRb^+$ przeanalizowano stan podstawowy oraz 10 najniżej leżących stanów wzbudzonych. Dla neutralnej cząsteczki $LiRb$ przebadano 22 stany elektronowe o najniższej energii. Dla kationów molekularnych $LiMg^+$ oraz $NaMg^+$ wyznaczono odpowiednio 15 i 20 najniżej leżących stanów elektronowych. Krzywe energii potencjalnej dla każdego z wyznaczonych stanów są gładkie i ciągłe w całym zakresie odległości międzyatomowych – od okolic równowagowych długości wiązania aż po granice dysocjacji.

Dla wszystkich czterech układów po raz pierwszy wyznaczono dokładne krzywe energii potencjalnej i stałe spektroskopowe dla tak dużej liczby stanów elektronowych z uwzględnieniem korelacji wszystkich elektronów i bez użycia pseudopotencjałów. Badania przeprowadzone dla układów $LiMg^+$ oraz $NaMg^+$ stanowią pierwsze obliczenia metodą IH-FS-CC dla kationów molekularnych złożonych z metali 1. i 2. grupy układu okresowego.

Uzyskane rezultaty potwierdzają skuteczność i uniwersalność metody IH-FS-CC w badaniu układów dwuatomowych zawierających pierwiastki z grup metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych – zarówno cząsteczek neutralnych, jak i kationów molekularnych.