

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Precyzyjne obliczenia widm oscylacyjno-rotacyjnych dla różnych izotopologów kompleksu H₂-CO

Słabo oddziałujący kompleks cząsteczek H₂ i CO ma szczególne znaczenie w astrofizyce i astrochemii ze względu na powszechność obu cząsteczek we Wszechświecie. Z kolei znacząca obecność deuteru w ogólnych zasobach wodoru w niektórych rejonach przestrzeni kosmicznej powoduje, że potrzebne są informacje o HD i D₂ oddziałujących z CO. Fakty te od dawna stymulowały badania doświadczalne i teoretyczne nad kompleksem H₂-CO, ale dopiero ostatnio obliczenia teoretyczne osiągnęły poziom dokładności, który może w realny sposób pomagać w interpretacji eksperymentu oraz zastępować dane eksperymentalne tam, gdzie są one niedostępne.

W ramach pracy doktorskiej badano pięć przypadków kompleksu H₂-CO, z różnymi podstawieniami izotopowymi i odmianami spinowymi cząsteczki H₂: *para*H₂-CO, *orto*H₂-CO, *orto*D₂-CO, *para*D₂-CO i HD-CO. Głównym celem badań było otrzymanie układu poziomów oscylacyjno-rotacyjnych, a następnie teoretycznych widm w podczerwieni, dla *orto*D₂-CO, *para*D₂-CO i HD-CO, dla których wcześniej nie było takich danych. Aby otrzymać widma, do obliczeń dynamicznych użyto metody sztywnych rotatorów, a powierzchnię oddziaływania zależną tylko od współrzędnych międzymolekularnych otrzymano poprzez uśrednienie potencjału pełnowymiarowego po drganiach wewnętrznych oddziałujących molekuł. Dokładność tego podejścia sprawdzono w badaniach modelowych dla kompleksów *para*H₂-CO i *orto*H₂-CO. Skorzystano z faktu, że dla tych przypadków poziomy energetyczne zostały ostatnio obliczone metodą pełnowymiarową, wykorzystując ten sam potencjał, więc mogą stanowić punkt odniesienia. Zgodność energii obliczonych metodą przybliżoną z energiami odniesienia okazała się bezprecedensowo wysoka, na poziomie 0.001 cm⁻¹.

Pomyślne testy stosowanej procedury obliczania widm pozwoliły z pełnym zaufaniem podejść do obliczeń dla kolejnych przypadków. Dla *orto*D₂-CO obliczone energie oscyla-

cyjno-rotacyjne i widma zgadzały się z doświadczalnymi na podobnym poziomie jak w przypadku $paraH_2-CO$, co stanowi dodatkowe potwierdzenie dokładności stosowanej procedury. Pokazano też, że należy stosować dedykowane powierzchnie uśrednione, tzn. biorące pod uwagę skład izotopowy cząsteczek. Wyniki teoretyczne otrzymane dla kompleksu $HD-CO$ zostały porównane z bardzo skromnymi danymi eksperymentalnymi i ten test wypadł pozytywnie. Kolejny przypadek, $paraD_2-CO$, to swoista *terra incognita*, gdyż otrzymane wyniki teoretyczne są pierwszymi danymi na jego temat. Układ ten jest najbardziej skomplikowany spektroskopowo ze wszystkich rozważanych. Mając na uwadze potencjalne eksperymenty, zaproponowano procedurę pomiarów dla sukcesywnie zmieniających się wartości temperatury, która zwiększałaby szanse na pełną interpretację widm eksperymentalnych.

W poszukiwaniu możliwości dalszego udoskonalania powierzchni energii oddziaływania, zbadano znaczenie poprawek opisujących przyczynki do energii oddziaływania pochodzące od zaawansowanych efektów korelacyjnych, efektów relatywistycznych oraz efektów adiabatycznych. Pokazano, że wpływ zaawansowanych poprawek korelacyjnych jest kluczowy dla osiągnięcia obecnej wysokiej zgodności widm teoretycznych z eksperymentalnymi. Dokładność obliczania tej poprawki powinna być w przyszłości zwiększona, chociaż może to być trudne z uwagi na wysokie koszty. Z kolei poprawki relatywistyczne czy adiabatyczne są łatwiejsze do obliczenia na zadowalającym poziomie teorii, ale ich wpływ na poprawę dokładności widm będzie prawdopodobnie niewielki.

Zaprezentowane w rozprawie wyniki badań w istotny sposób wzbogaciły wiedzę o widmach różnych izotopologów i odmian spinowych kompleksu H_2-CO . Osiągnięciem wykraczającym poza ten konkretny kompleks, jest wykazanie, że jeśli, wraz z powszechnie stosowanym w obliczeniach dynamicznych przybliżeniem sztywnych rotatorów, zastosujemy powierzchnię energii oddziaływania uśrednioną po drganiach wewnętrznych cząsteczek, to otrzymamy wyniki bardzo zbliżone do tych pochodzących z kosztownych obliczeń pełnowymiarowych. Co więcej, zastosowana w badaniach metoda przybliżonego uśredniania w praktyce nie wymaga konstruowania powierzchni pełnowymiarowej i pozwala na duże oszczędności w obliczeniach numerycznych.