

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.

## **Perturbation treatment of the exchange splitting of electronic energy levels in diatomic molecules**

(Perturbacyjna teoria rozszczepienia wymiennego  
elektronowych poziomów energetycznych cząsteczek dwuatomowych)

Promotor: prof. dr hab. Bogumił Jeziorski

Oddziaływania międzycząsteczkowe odgrywają fundamentalną rolę w niezliczonych zjawiskach naturalnych i procesach technologicznych. Wystarczy wspomnieć, iż warunkują one istnienie skondensowanych faz materii, a także determinują właściwości tak ważnych makrocząsteczek biologicznych, jak białka i kwasy nukleinowe. Z tego powodu rozwój teorii oddziaływań międzycząsteczkowych jest jednym z najważniejszych otwartych problemów chemii kwantowej. To zagadnienie ma duże znaczenie praktyczne, ponieważ obecnie w poszukiwaniach nowych leków co raz większą rolę odgrywają symulacje komputerowe, w których niezbędny jest dobry model oddziaływań pomiędzy białkami (lub kwasami nukleinowymi) a potencjalnymi lekami.

Podstawową wielkością opisującą oddziaływania międzycząsteczkowe jest energia oddziaływania, zdefiniowana jako różnica energii oddziałującego kompleksu i energii nieoddziałujących monomerów, przy czym izolowane monomery powinny mieć takie geometrie, jakie przyjmują w oddziałującym kompleksie. Energia oddziaływania może zostać obliczona na podstawie przybliżonego rozwiązania równania Schrödingera dla kompleksu i monomerów. W razie potrzeby możliwe jest obliczenie sił międzycząsteczkowych jako pochodnych energii oddziaływania.

Użyteczne jest sklasyfikowanie wkładów do energii oddziaływania na podstawie procesów fizycznych prowadzących do ich powstania. Wyróżnia się w ten sposób energię elektrostatyczną, indukcyjną, dyspersyjną i wymienną. Energia elektrostatyczna jest to efekt oddziaływania kulombowskiego niezaburzonych rozkładów ładunku monomerów, natomiast energia indukcyjna powstaje na skutek oddziaływania indukowanych momentów multipolowych jednej cząsteczki z niezaburzonym rozkładem ładunku cząsteczki drugiej (i vice versa). Te dwa pierwsze wkłady do energii oddziaływania mogą być zinterpretowane na gruncie teorii klasycznej, podczas gdy energia dyspersyjna i wymienna są efektami kwantowymi. Energia dyspersyjna jest konsekwencją oddziaływania fluktuacji rozkładu ładunku cząsteczek, które ze względu na zasadę nieoznaczoności Heisenberga nie mogą

znikać nawet w temperaturze zera bezwzględnego. Energia wymienna powstaje na skutek tunelowania elektronów pomiędzy oddziałującymi cząsteczkami.

Pod wieloma względami energia wymienna jest najslabiej poznanym wkładem do energii oddziaływania. Świadczy o tym fakt, iż istnieją kontrowersje co do postaci funkcyjnej zależności od odległości międzyatomowej energii wymiennej dla dwóch oddziałujących atomów wodoru (Herring *et al.*, 1964, Burrows *et al.*, 2012). W przypadku cząsteczki wodoru i innych homojądrowych cząsteczek dwuatomowych z jednym lub dwoma aktywnymi elektronami energia wymienna  $J(R)$  dla odległości międzyatomowej  $R$  definiowana jest przez wyrażenie  $J(R) = [E_g(R) - E_u(R)]/2$ , gdzie  $E_g(R)$  i  $E_u(R)$  to energie Borna-Oppenheimera dla stanu podstawowego (symetria *gerade*) i pierwszego stanu wzbudzonego (o symetrii *ungerade*).

W mojej rozprawie przeanalizowałem kilka różnych metod obliczania energii wymiennej na przykładzie dwóch najprostszych modeli: oddziaływania atomu wodoru z protonem (a więc jonu molekularnego  $H_2^+$ ), a także oddziaływania dwóch atomów wodoru (co jest równoważne cząsteczce  $H_2$ ). Energia wymienna jonu  $H_2^+$  jest dobrze poznana, dzięki czemu mogłem bardzo dokładnie przeanalizować wady i zalety różnych metod obliczeniowych.

W obliczeniach energii wymiennej posługiwałem się trzema wyrażeniami na energię wymienną: 1) wzorem z całką powierzchniową  $J_{\text{surf}}[\Phi]$ , w którym energia wymienna jest obliczana jako strumień prądu tunelowania elektronów przez powierzchnię rozdzielającą atomy, 2) wzorem  $J_{\text{SAPT}}[\Phi]$ , który jest zakorzeniony w rachunku zaburzeń o adaptowanej symetrii (symmetry-adapted perturbation theory, SAPT), a także 3) zaproponowanym przeze mnie wzorem wariacyjnym  $J_{\text{var}}[\Phi]$ , bazującym na funkcjonale Rayleigha-Ritza. We wszystkich tych wzorach energia wymienna obliczana jest na podstawie tzw. funkcji pierwotnej  $\Phi$ , z której za pomocą symetryzacji bądź antysymetryzacji mogą być odtworzone dokładne funkcje falowe stanów *gerade* i *ungerade*. Moja rozprawa przedstawia wyniki obliczeń przeprowadzonych na podstawie wielu różnych przybliżeń do funkcji pierwotnej, które omówię krótko poniżej.

Pierwsza część mojej pracy poświęcona jest obliczeniom energii wymiennej jonu  $H_2^+$  w przybliżeniu algebraicznym, a więc na podstawie rozwinięcia funkcji falowych jako kombinacji liniowe skończonych baz orbitalnych. Do obliczenia funkcji pierwotnej stosowałem rachunki zaburzeń Rayleigha-Schrödingera (RS) i Hirschfeldera-Silbey'a (HS). W teorii oddziaływań międzycząsteczkowych przybliżenie RS znane jest jako rachunek polaryzacyjny, ponieważ w niskich rzędach nie uwzględnia efektów wymiennych. Dla  $H_2^+$  i  $H_2$  uzbieżniony rachunek zaburzeń HS jest równoważny dokładnemu rozwiązaniu wariacyjnemu w danej bazie orbitalnej. Uzyskane wyniki dowodzą, iż metoda  $J_{\text{SAPT}}[\Phi_{\text{RS}}]$  poprawnie opisuje pierwsze cztery wyrazy rozwinięcia asymptotycznego  $J(R)$  dla dużych  $R$ . Tę konkluzję potwierdziłem za pomocą analitycznego wyprowadzenia.

W kolejnej części pracy do przybliżania funkcji pierwotnej  $H_2^+$  posłużyłem się rozwinięciem multipolowym, przeprowadzonym za pomocą systemu algebry komputerowej Mathematica. Uzyskane wyniki numeryczne pokazały, iż zastosowanie rozwinięcia multipolowego we wzorach  $J_{\text{var}}[\Phi]$ ,  $J_{\text{surf}}[\Phi]$ , oraz  $J_{\text{SAPT}}[\Phi]$  prowadzi do szeregów o promieniach zbieżności odpowiednio: 4, 2, oraz 1. Te

wyniki numeryczne zostały potwierdzone przez wyprowadzone przeze mnie analityczne wyrażenia na sumy częściowe wiodącego wkładu do energii wymiennej.

Dalsza część mojej rozprawy przedstawia analizę problemu zbieżności energii wymiennej  $H_2^+$  w obliczeniach opartych o dokładne rozwinięcie polaryzacyjne funkcji pierwotnej (bez przybliżenia algebraicznego). Wykazałem, że w obliczeniach opartych o rozwinięcie polaryzacyjne wzór wariacyjny i wzór z całką powierzchniową zapewniają wykładniczą zbieżność energii wymiennej (przy czym zbieżność  $J_{\text{var}}[\Phi]$  jest znacznie szybsza), podczas gdy wzór SAPT charakteryzuje się zbieżnością geometryczną.

W ostatniej części rozprawy zaproponowałem nowe sformułowanie teorii SAPT, oparte o tzw. słabe wymuszanie symetrii i włączające elementy zasady wariacyjnej do teorii oddziaływań poprzez zastosowanie funkcjonału Rayleigha-Ritza. Ta nowa metoda została nazwana wariacyjnym symetryzowanym rachunkiem zaburzeń Rayleigha-Schrödingera (variational symmetrized Rayleigh-Schrödinger perturbation theory, VSRS). Wyniki obliczeń numerycznych dla  $H_2^+$  i  $H_2^+$  wykazały, iż ten nowy wariant teorii SAPT charakteryzuje się znacznie lepszą zbieżnością energii wymiennej, niż najczęściej obecnie stosowana metoda SRS.

Uzyskane wyniki zostały opublikowane w następujących pracach:

**1.** P. Gniewek, B. Jeziorski

*Asymptotics of the exchange-splitting energy for a diatomic molecular ion from a volume-integral formula of symmetry-adapted perturbation theory*

Phys. Rev. A **90**, 022506 (2014) arXiv:1406.1905

**2.** P. Gniewek, B. Jeziorski

*Exchange splitting of the interaction energy and the multipole expansion of the wave function*

J. Chem. Phys. **143**, 154106 (2015), arXiv:1507.02121

**3.** P. Gniewek, B. Jeziorski

*Convergence properties of the multipole expansion of the exchange contribution to the interaction energy*

Mol. Phys. **114**, 1176 (2016) arXiv:1601.03923

**4.** P. Gniewek, B. Jeziorski

*Determination of the exchange interaction energy from the polarization expansion of the wave function*

Phys. Rev. A **94**, 042708 (2016) arXiv:1607.06925