

Obliczenia powierzchni energii potencjalnych i dynamika kompleksów van der Waalsa cząsteczek aromatycznych z atomami gazów szlachetnych

Praca doktorska poświęcona jest obliczeniom i konstruowaniu powierzchni energii potencjalnej (PEP) kompleksów van der Waalsa (vdW) w elektronowym stanie podstawowym, składających się z cząsteczki aromatycznej i atomu gazu szlachetnego (Arm-Rg). Dwa zasadniczo różne podejścia teoretyczne zostały zastosowane do obliczeń PEP – metoda sprzężonych klasterów z uwzględnieniem wzbudzeń pojedynczych i podwójnych oraz nieiteracyjnych wzbudzeń potrójnych, CCSD(T), oraz rachunek zaburzeń o adaptowanej symetrii oparty na teorii funkcjonału gęstości, DFT-SAPT. W pierwszym kroku DFT-SAPT zastosowano do badania dimerów Rg-Rg. Pokazano, że wysoka dokładność DFT-SAPT może być osiągnięta za pomocą właściwego wyboru bazy dzięki kasowaniu błędów różnych poprawek SAPT. Dodatkowo, niedokładności DFT-SAPT zostały wyznaczone poprzez porównanie z drogą obliczeniową metodą CCSD-SAPT. Następnie CCSD(T) i DFT-SAPT zastosowano do obliczenia PEP dla serii kompleksów Arm-Ar, takich jak pirydyna-Ar i trzech izomerów dichlorobenzenu (*para*-, *meta*- i *orto*-) z Ar. PEP obliczone za pomocą DFT-SAPT są bardziej płaskie niż wzorce obliczone z CCSD(T), co powoduje nieco mniejsze wartości energii wibracyjnych, nie mniej jednak, wartości energii wiązania (D_e) i dysocjacji (D_0) zgadzają się w ramach kilku procent. Ustalono, że składniki energii SAPT są związane ze sobą za pomocą kilku prostych wyrażeń ważnych dla serii podobnych kompleksów. Prowadzi to do kilku uproszczonych modeli energii oddziaływania znalezionych za pomocą SAPT, przy czym najprostszy z nich zawiera tylko dwa składniki SAPT, elektrostatyczny i dyspersyjny.

Badano także kompleksy Arm-Rg z ciężkimi Rg atomami, takimi jak Kr i Xe, dla których wzięto tylko prototypową cząsteczkę benzenu jako Arm. PEP dla tych kompleksów zostały obliczone metodą CCSD(T) z uwzględnieniem skalarnych poprawek relatywistycznych, za pomocą efektywnego potencjału rdzenia (ECP) oraz Hamiltonianu Douglasa-Krolla-Hessa (DKH). Porównanie parametrów

strukturalnych oraz energii wibracyjnych z eksperymentalnymi i empirycznymi wzorcami pozwoliło na wybranie najbardziej optymalnego poziomu teorii dla tych kompleksów. Oczekuje się, że te poziomy teorii dadzą porównywalną dokładność dla kompleksów z większymi A_{rm} związanymi z ciężkim atomem Rg.