

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Nowe metody obliczeń mikroelektrostatycznych dla zastosowań interpretacyjnych w spektroskopii i fotofizyce kryształów molekularnych

Mateusz Snamina

Praca doktorska wykonana
na Uniwersytecie Jagiellońskim
w Zakładzie Chemii Teoretycznej
im. Kazimierza Gumińskiego
pod kierunkiem
prof. dra hab. Piotra Petelenza
oraz dra Grzegorza Mazura

Rozszczepienie singletu (SF) w kryształach molekularnych jest zazwyczaj warunkowane udziałem wirtualnych konfiguracji o przeniesionym ładunku (CT). Opis teoretyczny tego zjawiska prowadzony jest więc przy użyciu modeli, w których energie takich konfiguracji występują jako parametry. Jednakże do chwili obecnej brak było dogłębnej analizy czynników warunkujących energetykę stanów CT, w szczególności w kontekście wpływu otoczenia krystalicznego na centrum reakcyjne procesu SF. Ona właśnie jest głównym tematem niniejszej rozprawy. Występujący w literaturze ogromny rozrzew pomiędzy różnymi oszacowaniami przedmiotowych energii przypisuję w niej rezultatom subtelnej współgry pomiędzy wkładami do energii pochodzącymi od polaryzacji i od oddziaływania ładunek-kwadrupol, wrażliwej na dokładność stosowanych metod obliczeniowych. Relacjonowane tu moje wyniki zwracają uwagę na kluczową rolę oddziaływania pomiędzy dimerem bezpośrednio zaangażowanym w proces rozszczepienia (centrum reakcyjnym), a jego otoczeniem krystalicznym. W wyniku tego oddziaływania omawiany proces staje się niezwykle czuły na sąsiedztwo defektów sieci lub zanieczyszczeń. Wyjaśnia to stwierdzoną doświadczalnie dla tetracenu zależność szybkości rozszczepienia singletu od tekstury próbki, a także daje podstawy dla projektowania domieszek potencjalnie mogących katalizować ten proces.

W celu osiągnięcia dokładności obliczeniowej koniecznej w powyższym kontekście dla poprawnego opisu wpływu otoczenia krystalicznego na energie stanów z przeniesionym ładunkiem, zaproponowałem nową metodologię, będącą rozszerzeniem klastrowego podejścia mikroelektrostatycznego wg Soosa, osadzonego w skali atomowej. Dzięki wprowadzeniu, jako uzupełnienia ładunków atomowych, wyższych atomowych multipoli, oraz wykorzystaniu atomowych baz funkcyjnych o rozdzielonej powłoce walencyjnej (w odróżnieniu od zastosowanej przez Soosa bazy minimalnej), udało mi się poprawić dokładność obliczeń do wymaganego poziomu (dziesiątek milielektronowoltów). W dysertacji przedstawiłem dla nowego podejścia implementację skonstruowaną do opisu układów π -elektronowych, w której uwzględnione są multipole do rzędu drugiego (kwadrupola), oraz jej testy. Biorąc pod uwagę, że układy rzeczywiste zazwyczaj znacznie przekraczają rozmiarem klastry osiągalne obliczeniowo, oszacowałem również poprawki wynikające z polaryzacji odległych sfer koordynacyjnych bazowej pary kation-anion. Stosowne obliczenia były możliwe dzięki budowie modeli wykorzystujących opis ciągły ciała stałego. Obok szacowania poprawek, modele te zostały wykorzystane do dogłębnej analizy myślowego podziału kryształu na parę zjonizowanych cząsteczek oraz ich otoczenie.