

# Nowe eksploracje wi za w dwuatomowych molekułach van der Waalsa: wysokorozdzielcza spektroskopia rotacyjna a zaawansowane obliczenia ab initio – w poszukiwaniu ródel rozbie no ci

## 1. CELE PROJEKTU

Na wst pie, przed podaniem głównych celów projektu, stosownym b dzie przytoczenie bardzo ogólnego faktu, który niezwykle cz sto umyka w ocenie stanu faktycznego zwi zanego z wiedz na temat wi za mi dzy atomami tworz cymi najprostsze molekuly – molekuly dwuatomowe. Otó , przy obecnym zaawansowaniu do wiadczalnych metod spektroskopii laserowej, umo liwiaj cych bardzo dokladne badanie energetycznych struktur w molekułach, oraz przy wysokim zaawansowaniu metod obliczeniowych ab initio (a wi c takich, które "od pocz tku", bez dopasowywania u ywanego modelu oblicze do danych do wiadczalnych pozwalaj otrzyma potencjal oddziaływania pomi dzy dwoma atomami tworz cymi molekuł ) bardzo rzadko mo na stwierdzi , e obliczony potencjal odtwarza ten otrzymany z pomiaru energetycznych struktur (oscylacyjnej i rotacyjnej) w molekule. Dla wielu (nawet dla nie-eksperta chemika, czy fizyka) to zaskakuj ca wiadomo . Na domiar złego dotyczy to tak prostych i, wydawa by si mogło, tak nieskomplikowanych obiektów fizycznych. Ale fakt jest faktem – **brak jest zgodno ci wyników do wiadcze z opisem teoretycznym oddziaływania atomów tworz cych molekuł** .

Tu na ratunek przychodzi do wiadczonego fizyk zajmuj cy si zagadnieniami fizyki chemicznej (lub chemii fizycznej), badaj cy eksperymentalnie i teoretycznie oddziaływania w molekułach dwuatomowych i, wraz ze swoim zespołem, proponuj cy do realizacji niniejszy projekt.

Zaw my klas omawianych molekuł dwuatomowych do takich, które w swoim energetycznym stanie podstawowym s tworzone przez atomy z całkowicie wypełnionymi powłokami elektronowymi (atomy nie s wzbudzone, a chmury elektronowe otaczaj ce ich j dra atomowe posiadaj symetri sferyczn ). Wynikiem jest pojawienie si *bardzo słabego oddziaływania* mi dzy dwoma neutralnymi elektrycznie obiektami w molekularnym stanie podstawowym. Oddziaływanie takie nosi nazw *oddziaływania van der Waalsa (vdW)*, a wi zanie mi dzy atomami jest tak słabe, e w temperaturze pokojowej nie ma szansy na „prze ycie”. Aby takie molekuly bada , nale y je wytwarza w bardzo specyficznych warunkach charakteryzowanych nisk temperatur otoczenia, zapewniaj cych ich przetrwanie, cho by przez krótki czas potrzebny na oddziaływanie z wi zk lasera – procesem niezbdnym do zbadania ich struktur energetycznych. Takim rodowiskiem jest *molekularna wi zka nadd wi kowa*, w której molekuly poruszaj si z pr dko ci wi ksz od pr dko ci d wi ku w rodowisku, w którym si to odbywa - w pró ni, st d nazwa.

Sytuacja zmienia si , gdy jeden z atomów tworz cych molekuł jest wzbudzony. Wówczas równie cała molekula przechodzi w stan wzbudzenia, a oddziaływanie mi dzy atomami podlega modyfikacji: do oddziaływania vdW obecnego w stanie podstawowym dochodz przyczynki, charakteryzuj ce fakt oddziaływania oddalaj cego si od jednego z atomów wzbudzonego elektronu. W przypadku silnego wzbudzenia elektronu (ma to miejsce w tzw. rydbergowskim stanie energetycznym molekuly) mo emy mie do czynienia z niezwykle efektami pojawiaj cymi si w oddziaływaniu elektronu coraz bardziej oddalaj cego si od j der atomowych otoczonych chmur pozostałych elektronów. Efektem jest oddziaływanie, które charakteryzuje si nieregularno ciami potencjału niezwykle trudnymi do otrzymania w wyniku oblicze ab initio.

Po poznaniu powodów do bada słabego oddziaływania vdW oraz rodowiska, w jakim mo e by ono studiowane, mo emy przej do podania **celów projektu**.

Projekt proponuje nowe do wiadczone badania rotacji (a wi c efektu od rotuj cych j der atomowych, maj cego wpływ na oddziaływanie mi dzy atomami) w dwuatomowych molekułach vdW, prowadzone z wysok zdolno ci rozdzielcz , czyli tak , która pozwoli na zarejestrowanie najbardziej subtelných energetycznych struktur molekularnych. Badania do wiadczone wspomagane b d obliczeniami ab initio. Otrzymane wyniki przyczyni si do poznania wła ciwo ci wi za molekularnych, umo liwi niekompletn klasyfikacj potencjałów mi dzyatomowych podstawowych oraz nisko- i wysoko-wzbudzonych (rydbergowskich) stanów elektronowych w molekułach tworzonych przez dwa atomy, które w stanie podstawowym maj całkowicie wypełnione powłoki elektronowe.

**Wyniki projektu przyczyni si do zrozumienia i (by mo e) wyja nienia ci gle istniej cej du ej niezgodno ci potencjałów otrzymywanych do wiadczalnie z potencjałami obliczanymi metodami ab initio.** W zało eniach projektu zakłada si , e nowe, precyzyjnie wyznaczone potencjały do wiadczone i wyniki nowych, zaawansowanych oblicze ab initio opartych na metodach chemii kwantowej, stanowi b d wzajemnie stymuluj ce si ródlą informacji prowadz ce do pełnej klasyfikacji oddziaływa w molekułach vdW. Przyczyni si do interpretacji nieregularno ci potencjałów. Pomog wprowadzi systematyk oddziaływa vdW, które mo na uporz dkowa bior c pod uwag rodzaj i stopie wzbudzenia oddziałuj cych atomów tworz cych molekuł .

## 2. BADANIA PODSTAWOWE REALIZOWANE W PROJEKCIE

Jak nietrudno si zorientowa , projekt proponuje badania czysto podstawowe, d ce do poznania zjawisk rz dz cych zachowaniem si elementarných składników – atomów, w sytuacji, gdy ulegaj „zbli eniu” i zdolne s utworzy objekty bardziej zło one – molekuly dwuatomowe. Efekt ko cowy zale y od tego jak zachowanie tych elementów zale y od tego, jak mocno zbli si do siebie, jak ch tnie b d mi dzy sob dzieli elektrony, które otaczaj j dra i do jakiego stopnia j dra w molekułach b d podlega ruchom oscylacyjnym (czyli periodycznie zmienia wzajemn odległo ), czy te rotowa wokół osi prostopadłej do linii je ł cz jej.

Działania w projekcie dziel si na podstawowe **badania do wiadczone** oraz **cz teoretyczno-obliczeniow** . Badania do wiadczone polega b d na przeprowadzeniu eksperymentów opartych na oddziaływaniu molekuł w wi zce nadd wi kowej z wi zk wiatła laserowego dostarczanego przez unikalny system laserowy. Wynikiem tych eksperymentów b d dokladne

potencjały oddziaływania między atomami. W czci teoretyczno-obliczeniowej metod badań podstawowych będą rachunki ab initio, w wyniku których otrzymamy badane potencjały oddziaływania obliczone zgodnie z założeniami chemii kwantowej. Konfrontacja tych dwóch podejść badawczych dostarczy daleko idących wniosków, zarówno dla prowadzonych eksperymentów (czy prowadzone są dostatecznie dokładnie?), jak i dla obliczeń ab initio (czy dostatecznie dokładnie uwzględniają wszystkie efekty oddziaływania międzyatomowego?).

**Wzajemny wpływ podejścia do wiadczalnego i teoretyczno-obliczeniowego zniweluje niezgodności i błędy istniejące różnice w wynikach otrzymywanych za pomocą dwóch podejść badawczych.**

### **3. POWODY PODJĘCIA PROPONOWANEJ TEMATYKI BADAWCZEJ**

Przełomowe, jak się planuje, badania energetycznych struktur w molekułach vdW prowadzone z wysoką zdolnością rozdzielczą, otworzą nowe możliwości.

Z jednej strony, dostarczą dokładnych potencjałów oddziaływania między atomami oraz dokładnych wartości stałych spektroskopowych – wielkości, których znajomość pozwala na empiryczny opis struktur energetycznych w molekułach. Z drugiej strony będą miały wielkie znaczenie dla obliczeń w zakresie chemii kwantowej, weryfikacji rezultatów analiz teoretycznych oraz testowania i rozwijania relatywistycznych (to znaczy uwzględniających fakt, że elektrony mogą poruszać się ze skończoną prędkością – prędkością światła) modeli oddziaływania międzyatomowych. Ponadto, szczególnie biorąc pod uwagę poświęcenie z dokładnymi obliczeniami ab initio, duże znaczenie poznawcze projektu przełoży się na perspektywę wykorzystania otrzymanych wyników w modelowaniu właściwości nowych materiałów opartym na wykorzystaniu oddziaływania vdW (np. struktur grafenowych, których wzajemny wpływ na siebie można opisać za pomocą oddziaływania vdW), w opracowywaniu nowych schematów eksperymentalnej kreacji kwantowego splątania atomów (stanu, w którym np. dwa atomy pamiatają, „urodziły się” z jednej molekuły w akcie kontrolowanego jej rozpadu – dysocjacji), czy w badaniach fotoasocjacji molekuł (procesów pozwalających utworzyć molekuł z dwóch odległych atomów w obecności kwantu promieniowania laserowego).

Proponowana tematyka badawcza wykracza poza dotychczasowy stan wiedzy, mając po raz pierwszy dostarczyć informacji o bardzo „głębokiej” energetycznej strukturze rotacyjnej molekuł vdW utworzonych z neutralnych atomów (planuje się prowadzenie badań molekuł złożonych z atomów cynku, kadmu, rtęci i gazów szlachetnych, takie jak Zn<sub>2</sub>, Cd<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>, CdKr, ZnAr czy HgHe), oraz informacji o dokładnym kształcie krzywych energii potencjalnej, które opisują oddziaływanie między atomami zależne od odległości między jądrami atomowymi.

Pionierskie badania prowadzone będą w zespole posiadającym duże doświadczenie, zapewniając odpowiednie „know-how”, nowoczesny i unikalny aparaturę badawczą, gwarantując wysokiej jakości wyniki, oczekiwane przez międzynarodową społeczność naukową i zaowocują wartościowymi publikacjami w periodykach naukowych o dużej mierze oddziaływania.