

Elektronowe stany rezonansowe w cząsteczkach - badania z wykorzystaniem projekcji Feshbacha i metody równań ruchu sprzężonych klasterów

Atom lub cząsteczka mogą znajdować się w nietrwałym stanie kwantowym, który rozpada się poprzez spontaniczną emisję elektronu. Takie stany struktury elektronowej nazywamy rezonansami. Stany rezonansowe można wytworzyć w zderzeniach cząsteczki z elektronem o odpowiedniej energii lub poprzez absorpcję wysokoenergetycznego fotonu. Rezonanse elektronowe są dosyć powszechne w naturze i odgrywają ważną rolę w wielorakich zjawiskach z zakresu fizyki, biologii czy chemii. Przykładowo, stany rezonansowe przyczyniają się do rozpadu cząsteczek o znaczeniu biologicznym (takich jak DNA czy RNA) powodowanym oddziaływaniem z elektronami, uszkodzenia tkanek w procesie radioterapii, czy tworzenia molekuł w przestrzeni międzygwiazdnej. Szczególnie łatwo stany rezonansowe powstają w środowiskach wysokoenergetycznych takich jak plazma czy gdy cząsteczki poddane są działaniu intensywnego promieniowania laserowego.

Teoretyczny opis stanów rezonansowych jest niezwykle wymagający nawet w przypadku atomów czy małych cząsteczek. Wynika to z faktu że stany te mają formalnie charakter rozproszony a nie związany. Wciąż nie dysponujemy metodami obliczeniowymi, które pozwalałyby na przewidywanie własności stanów rezonansowych w atomach i cząsteczkach z taką dokładnością jak to ma miejsce obecnie dla typowych elektronowych stanów związanych.

Głównym celem proponowanych badań jest rozwinięcie nowych metod obliczeniowych, które ułatwią modelowanie własności stanów rezonansowych w małych i średniej wielkości cząsteczkach. Chcemy szczególnie skupić się na wytworzeniu narzędzi, które pozwolą na efektywne obliczanie zespolonych powierzchni energii potencjalnej, tj. własności, które pokazują jak zmienia się energia i czas życia danego stanu rezonansowego w funkcji geometrii cząsteczki. Te wielowymiarowe zespolone powierzchnie energii potencjalnej stanowią niezbędny wkład do obliczeń dynamiki chemicznej czy mierzalnych wielkości fizycznych takich jak stałe reakcji czy przekroje czynne.

Podjęcie które proponujemy jest oparte na połączeniu projekcji Feshbacha z metodą równań ruchu sprzężonych klasterów (EOM-CC). Projekcja Feshbacha jest procedurą zaproponowaną początkowo w latach 60-tych ubiegłego wieku do opisu reakcji jądrowych. Jej zastosowanie do problemów z zakresu struktury elektronowej jak dotychczas ograniczało się do bardzo małych układów takich jak atom helu czy cząsteczka wodoru. Z kolei metoda EOM-CC jest skutecznym narzędziem teorii struktury elektronowej pozwalającym na opis wielorakich stanów wzbudzonych w cząsteczkach z dużą i kontrolowaną dokładnością. Oczekujemy, że połączenie tych dwóch narzędzi teoretycznych pozwoli na stworzenie metody obliczeniowej o istotnie szerszym zastosowaniu i korzystniejszej wydajności numerycznej aniżeli istniejące obecnie algorytmy do opisu rezonansowych stanów elektronowych. Jeden z kluczowych elementów proponowanych rozwiązań teoretycznych będzie dotyczył opisu swobodnego elektronu, który powstaje z rozpadu stanu rezonansowego. Planujemy zastosowanie specjalnej bazy funkcyjnej w celu rozwinięcia funkcji opisującej ruch swobodnego elektronu. W ten sposób będziemy w stanie uniknąć całkowania numerycznego, co przyczyni się do znacznego zwiększenia wydajności proponowanej metody.

W drugiej części projektu planujemy zastosowanie wytworzonych narzędzi teoretycznych do badań nad dynamiką procesów, które dotyczą stanów rezonansowych w różnych układach molekularnych. W tym celu, obliczymy zespolone powierzchnie energii potencjalnej, a następnie będziemy rozwiązywać niezależne od czasu równanie Schrödingera dla ruchu jąder. Model ten zostanie zastosowany do badań nad zjawiskami takimi jak foto-fragmentacja indukowana promieniowaniami z zakresu XUV/X czy też jonizacja Penninga.

Oczekujemy, że zaproponowane narzędzia będą cechować się wieloma korzyściami, m.in. *(i)* możliwość opisu różnych klas rezonansów (stanów wysoko wzbudzonych czy też nietrwałych anionów), *(ii)* łatwy i uniwersalny protokół obliczeniowy, *(iii)* względnie niski koszt obliczeń, *(iv)* implementacja w ogólnodostępnym oprogramowaniu do obliczeń kwantowo-chemicznych. Dzięki temu proponowane badania umożliwią lepsze zrozumienie własności stanów rozproszonych w molekułach, a także przyczynią się do interpretacji nowych eksperymentów.