Struktura powierzchni, w tym orientacja cząsteczek, ma kluczowe znaczenie dla szerokiej palety właściwości fizykochemicznych i procesów. Jedną z najnowocześniejszych technik eksperymentalnych służących do charakterystyki cząsteczek na granicy faz (np. faza gazowa-faza ciekła) jest wibracyjna spektroskopia generacji częstości sumarycznej (ang. Vibrational Sum–Frequency Generation (VSFG)). VSFG to nieliniowa optyczna technika spektroskopowa, która bada drgania cząsteczek znajdujących się na granicy faz. W eksperymencie VSFG generowana jest wiązka promieniowania w wyniku oddziaływania dwóch wejściowych wiązek laserowych: pierwszej z zakresu IR o przestrajalnej długości fali promieniowania odpowiadającej różnicom energii pomiędzy stanami oscylacyjnymi i drugiej z zakresu widzialnego, poza rezonansem, ale wzmacniającej sygnał poprzez nieliniową odpowiedź. Technikę VSFG można postrzegać jako komplementarną do popularnych spektroskopii IR i Ramana, ale w przeciwieństwie do nich, VSFG wykorzystuje nieliniowy proces optyczny drugiego rzędu, wymaga użycia kilku laserów o dużej intensywności wiązek, ma wysoką rozdzielczość przestrzenną i mierzy sygnał pochodzący tylko z powierzchni (a nie z głębi izotropowego (centrosymetrycznego) ośrodka)). Technika VSFG jest używana do badania szerokiej palety funkcjonalizowanych powierzchni / granic faz ośrodków, w tym polimerów, surfaktantów, cieczy jonowych, nanocząstek, membran lipidowych czy elektrod. Lód i powierzchnie wody cieszą się jednakże szczególnym zainteresowaniem, ze względu na ich powszechną obecność i znaczenie w większości procesów chemicznych i fizycznych, a technika VSFG dostarczyła eksperymentalnych dowodów na różne uporządkowanie cząsteczek wody na różnych powierzchniach.

Symulacje widm VSFG mogą być oparte na mechanice kwantowej i mogą być wykonywane w sposób całkowicie nieempiryczny, zapewniając głębszy wgląd w naturę uzyskiwanych doświadczalnie widm VSFG — można bezpośrednio powiązać symulowane pasma z konkretnymi motywami strukturalnymi na poziomie molekularnym. Z tego powodu przez wiele lat następowało pogłębienie synergii pomiędzy eksperymentem i teorią. Pomimo wielu sukcesów, **komputerowe symulacje VSFG mają jedno wspólne ograniczenie: efekty anharmoniczne są opisywane w sposób niesystematyczny (pola siłowe w dynamice molekularnej) lub wykorzystują model oscylatora harmonicznego do opisu mikroskopowej odpowiedzi VSFG**. Model ten jest pierwszym przybliżeniem dla oscylacji (jądra ograniczone do poruszania się po paraboli n-wymiarowej) i jest wiarygodny jedynie dla niewielkich wychyleń jąder z położenia równowagi. W przypadku większych wychyleń, np. gdy wiązania w cząsteczkach są znacznie rozciągnięte (daleko od stanu równowagi) lub gdy występują wiązania międzycząsteczkowe, należy uwzględnić anharmoniczność w opisie ruchu jąder.

Niniejszy projekt reprezentuje obszar spektroskopii obliczeniowej. **Celem projektu jest opracowanie nowego teoretycznego modelu zjawiska VSFG, który znacząco poprawi dokładność symulacji widm VSFG poprzez uwzględnienie efektów anharmonicznych. Realizacja założeń projektu znacznie poprawi niezawodność symulacji kwantowo-chemicznych widm VSFG z zasad pierwszych, co doprowadzi do dokładniejszych przewidywań.** W przypadku komputerowych symulacji widm IR i Ramana wykazano, że anharmoniczność drgań jest kluczowa i wpływa na położenie i intensywność symulowanych pasm absorpcyjnych i prowadzi do pojawienia się nowych pasm kombinacyjnych. Co więcej nowy protokół umożliwi pierwszą systematyczną analizę roli efektów anharmonicznych, co może dodatkowo stworzyć bodźce do udoskonalenia innych powszechnie stosowanych podejść do symulacji widm VSFG. Nowe podejście uwzględniające anharmoniczność drgań zostanie zastosowane dla układów molekularnych szeroko badanych techniką VSFG, takich jak klastry wody czy aminokwasy.