

Tytuł polski: „Stany wzbudzone pod szkłem powiększającym -adaptacja metod opartych na analizie gęstości do badania molekularnych elektronowych stanów wzbudzonych”

Tytuł angielski: „Excited states under magnifying glass - adaptation of approaches based on density analysis for investigation of electronically excited molecular states”

Kierownik projektu: dr hab. Tatiana Danuta Korona (UW) - lider

Partner: dr hab. Dorota Rutkowska-Żbik, prof. IKiFP

Numer projektu: 2021/43/B/ST4/02969

Narzędzia Chemicznej Topologii Kwantowej (z ang. Quantum Chemical Topology, QCT), służące do badania gęstości ładunku i wielkości z nim powiązanych, umożliwiają szczegółową analizę przestrzennych właściwości molekuł. W zdecydowanej większości dotychczasowych badań nad QCT najczęściej uwagi poświęcono elektronowym stanom podstawowym cząsteczek. Dopiero niedawno pojawiły się prace, które opisują obliczenia dla wzbudzonych stanów elektronowych. Wciąż jednak istnieje wiele niewiadomych, dotyczących stosowności narzędzi QCT do opisu stanów wzbudzonych, niezbędne są zatem dalsze badania w tej dziedzinie.

W ramach niniejszego projektu proponujemy systematyczne badanie stosowności QCT, w szczególności jego rozszerzenie o nowe narzędzia, opracowane specjalnie dla stanów wzbudzonych różnego typu (jak stany walencyjne, wzbudzenia z przeniesieniem ładunku, wzbudzenia w obrębie rdzenia czy przejścia rydbergowskie). Możliwość przeprowadzenia analizy przestrzennych właściwości cząsteczek i ich zmian po wzbudzeniu pogłębi nasze zrozumienie właściwości stanów wzbudzonych do tego samego stopnia, w jakim jest to obecnie możliwe dla stanów podstawowych. Dzięki tym narzędziom obliczenia dla wzbudzonych stanów elektronowych wykracza daleko poza zwykłą symulację widm i analizę charakteru głównych wzbudzeń w rozwinięciu konfiguracji, zapewniając szczegółowy obraz cząsteczki w stanie wzbudzonym i zwiększając moc predykcyjną takich obliczeń. Wśród testowanych i modyfikowanych deskryptorów QCT znajdują się te z kwantowej teorii atomów w cząsteczkach (ang. Quantum Theory of Atoms in Molecules, QTAIM), w tym rozszerzony QTAIM, funkcja lokalizacji elektronów (ang. Electron Localisation Function, ELF), oddziałujące atomy kwantowe (ang. Interacting Quantum Atoms, IQA) i in., z których najbardziej odpowiednie zostaną wybrane, a nowe - wyprowadzone i wdrożone. Zbadana zostanie także zależność QCT od różnych metod obliczania stanów wzbudzonych, gdyż również w przypadku stanu podstawowego pewne cechy gęstości lub związane z nimi wielkości są zależne od jakości opisu korelacji elektronowej.

Spodziewamy się, że zaproponowane przez nas nowe narzędzia w ramach QCT pozwolą na kompleksowe badanie stanów elektronowych różnych rodzajów, w tym również tych, które do tej pory nie przyciągały uwagi innych badaczy, ale które są tym niemniej interesujące z teoretycznego i praktycznego punktu widzenia, takie jak wzbudzenia w obrębie rdzenia czy stany wzbudzone z przeniesieniem ładunku.

W związku z tym planujemy przeprowadzić kilka badań uzupełniających, które obejmują cząsteczki ważne dla katalizy (w tym fotokatalizy) i chemii bioorganicznej. W szczególności w fotokatalizie ważne jest opisanie zmian gęstości elektronowej, które indukują zmiany reaktywności po absorpcji fotonów. Czasami nadwyżka energii jest przekazywana cząsteczkom absorbowanym na powierzchni (np. cząsteczce tlenu), zatem niezwykle ważne jest modelowanie przepływu ładunku w odpowiednich stanach z przeniesieniem ładunku i wynikających z tego zmian reaktywności różnych części cząsteczki. Innym obiecującym obszarem zastosowań jest badanie modyfikacji struktury elektronowej po absorpcji promieniowania rentgenowskiego, które może zapewnić bardziej szczegółowy wgląd w przewidywanie stopni utlenienia atomów w cząsteczkach. Te i inne aplikacje pomogą w ustaleniu ogólnych procedur obliczeń stanów wzbudzonych metodami QCT.