

Krzysztof Strasburger

Kwantowo-chemiczne badania stanów związanych pozytonu w  
układach atomowych i molekularnych

Praca doktorska wykonana  
w Zakładzie Chemii Kwantowej  
Instytutu Chemii Fizycznej i Teoretycznej  
Politechniki Wrocławskiej  
pod kierunkiem  
prof. dr hab. Henryka Chojnackiego  
i dr hab. Wacława Andrzeja Sokalskiego

Wrocław, 1996

# Spis treści

|           |                                                                                            |           |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>  | <b>Wstęp</b>                                                                               | <b>2</b>  |
| <b>2</b>  | <b>Cel pracy</b>                                                                           | <b>12</b> |
| <b>3</b>  | <b>Metody badania układów zawierających pozytony</b>                                       | <b>13</b> |
| 3.1       | Adaptacja metody Hartree-Focka dla układów z pozytonami . . . . .                          | 14        |
| 3.2       | Adaptacja metod superpozycji konfiguracji oraz rachunku zaburzeń Møller-Plesseta . . . . . | 19        |
| 3.3       | Metoda funkcji skorelowanych . . . . .                                                     | 22        |
| 3.4       | Przybliżony model elektrostatyczny . . . . .                                               | 25        |
| 3.5       | Konstruowanie funkcji opisujących gęstość elektronową w cząsteczkach . .                   | 27        |
| 3.6       | Równanie ostrza, stała szybkości anihilacji i ich związek z energią korelacji              | 31        |
| <b>4</b>  | <b>Oprogramowanie</b>                                                                      | <b>34</b> |
| <b>5</b>  | <b>Wyniki dla pozytonu związanego z atomami jedno- i dwuelektronowymi</b>                  | <b>39</b> |
| 5.1       | Pozyton związany z atomami jednoelektronowymi . . . . .                                    | 40        |
| 5.2       | Pozyton związany z atomami dwuelektronowymi . . . . .                                      | 42        |
| 5.3       | Dyskusja . . . . .                                                                         | 44        |
| <b>6</b>  | <b>Kompleksy wodorku litu z pozytonem, pozytonium i pozytonium zredukowanym</b>            | <b>48</b> |
| <b>7</b>  | <b>Pozyton w pułapce potencjału</b>                                                        | <b>55</b> |
| <b>8</b>  | <b>Wnioski</b>                                                                             | <b>65</b> |
| <b>9</b>  | <b>Podsumowanie</b>                                                                        | <b>69</b> |
| <b>10</b> | <b>Podziękowanie</b>                                                                       | <b>70</b> |

# 1 Wstęp

Pozyton jest cząstką elementarną należącą do grupy leptonów. Jest on antycząstką elektronu, tzn. posiada taką samą jak elektron masę i spin, lecz obdarzony jest dodatnim ładunkiem elektrycznym zaś wynikiem spotkania pozytonu z elektronem może być anihilacja - zamiana na równoważną sumie ich mas energię. Zjawisko to opisywane jest równaniami elektrodynamiki kwantowej.

Istnienie pozytonu zostało po raz pierwszy przewidziane na podstawie relatywistycznego równania falowego Diraca [1]. Dodatkowym, nie opisującym elektronu rozwiązaniem odpowiadały energie

$$E = -c\sqrt{p^2 + m^2c^2}, \quad (1)$$

co uznano za wynik niefizyczny. Dirac zaproponował ich interpretację jako dziur w morzu nieobserwowalnych elektronów o ujemnej energii. Wkrótce potem pozytony zostały zaobserwowane w promieniowaniu kosmicznym [2] (jako lekkie cząstki obdarzone dodatnim ładunkiem elektrycznym).

Źródłami pozytonów w warunkach ziemskich są wszystkie izotopy  $\beta^+$  promieniotwórcze. Pozytony można wytwarzać również z promieniowania  $\gamma$  o odpowiednio wysokiej energii - zachodzi wówczas zjawisko kreacji cząstek, odwrotne do aktu anihilacji.

W latach czterdziestych i pięćdziesiątych przewidziano istnienie, a następnie zaobserwowano atom pozytonium (Ps) – stan związany elektronu i pozytonu [3]. Stany kwantowe tego atomu przypominają stany atomu wodoru, przy czym ich energia jest o połowę mniejsza. Ważny dla własności anihilacyjnych tego układu jest jego wypadkowy spin. Stan singletowy ( $S=0$ ) zwany jest para-pozytonium (p-Ps), stan trypletowy ( $S=1$ )

Zjawisko anihilacji pozytonu jest wykorzystywane w technikach pozytonowej spektroskopii anihilacyjnej, obejmujących pomiary czasu życia pozytonu, korelacji kątowej promieniowania anihilacyjnego i spektroskopię poszerzenia dopplerowskiego. Wykorzystuje się w nich fotony  $\gamma$  powstałe w procesie anihilacji.

Czas życia pozytonu mierzy się poprzez detekcję fotonów gamma powstających w chwili aktu rozpadu promieniotwórczego (utworzenie cząstki) i w chwili anihilacji. Widmo czasów życia pozytonu zawiera na ogół kilka składowych, odpowiedzialnych za anihilację z różnych stanów. Po uszeregowaniu według wzrastającego czasu życia otrzymuje się:

- składową pochodzącą z anihilacji p-Ps, z czasem życia  $\tau_{\frac{1}{2}} = 0.12ns$ ,
- składową o czasie życia 0.4-0.5 ns, interpretowaną jako odpowiadającą anihilacji swobodnego pozytonu lub stanu związanego pozytonu lub pozytonium,
- składową o najdłuższym czasie życia (rzędu kilku ns), pochodzącą z anihilacji o-Ps z jednym z elektronów otoczenia.

W pomiarach korelacji kątowej mierzy się kąt pomiędzy trajektoriami powstających w akcie anihilacji fotonów gamma. Odchylenie od kąta 180 stopni daje informację o prostopadłej do osi detektora składowej pędu anihilujących cząstek w chwili anihilacji.

W spektroskopii poszerzenia dopplerowskiego mierzy się widmo energii fotonów pochodzących z anihilacji. Daje to informację komplementarną do informacji uzyskiwanej w pomiarach korelacji kątowej (rozkład pędu anihilujących cząstek w kierunku równoległym do osi detektora). Przegląd technik eksperymentalnych stosowanych w spektroskopii anihilacyjnej można znaleźć w rozdziale 3 pozycji [4].

Anihilacja pozytonu w ośrodkach gazowych, ciekłych i stałych była przedmiotem licznych badań doświadczalnych oraz teoretycznych. Skoncentrujemy się na przypadkach, w których dochodzi do utworzenia dobrze zlokalizowanego stanu związanego. Oddzielne zagadnienie stanowi zachowanie pozytonu w kryształach metalicznych, gdzie stany takie mogą powstawać tylko w defektach sieci [5], a w sieci idealnej pozyton w ogóle nie tworzy stanów związanych [6].

Eksperymenty przeprowadzone w fazie gazowej (rozdział 6 w [4] i odsyłacze stamtąd), dotyczące zależności stałej szybkości anihilacji od gęstości gazu, dają w wielu przypadkach ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $NH_3$ ) wyniki świadczące o tworzeniu się wokół stermalizowanego pozytonu agregatu złożonego z wielu cząsteczek. Obliczenia przeprowadzone dla rozpraszania pozytonu na atomach gazów szlachetnych również wskazują na możliwość istnienia cząsteczek  $e^+Xe_n$  i  $e^+Rn_n$ , gdzie  $n \geq 2$  [7]. Pozyton i pozytonium w ośrodku ciekłym wchodzi w różne reakcje (rozdział 5 w [4]). Jedną z możliwości jest spulapkowanie pozytonu przez cząsteczki rozpuszczalnika. Hydratowany pozyton ( $e_{aq}^+$ ) jest reaktywnym układem przypominającym hydratowany elektron. Jego reakcje z anionami fluorowców były badane przez Mogensena [8]. Powstające w cieczy atomy pozytonium mogą wchodzić w reakcje chemiczne, w których powstają stany związane o nie poznanej dokładnie strukturze. Wiele prac poświęcono związkowi pozytonium z nitrobenzenem [9, 10, 11, 12]. W doświadczeniach zaobserwowano stany związane Ps z benzenem [13] i pozytonu z perfluoroheksanem [14]. W ciele stałym obserwowano np. stany związane pozytonu z jonami siarczanowymi [15] w kryształach siarczanu sodu, strontu, baru i ołowiu. Metody badawcze oparte wykorzystujące anihilację pozytonu w ośrodku znalazły zastosowanie między innymi w fizyce i chemii ciała stałego, np. w badaniach struktury polimerów (rozdział 8

w [4], [16, 17, 18, 19, 20, 21, 22]) i zjawisk powierzchniowych (rozdział 7 w [4], [23]), w badaniach biologicznych i medycynie (pozytonowa tomografia emisyjna).

W porównaniu z dużą liczbą prac doświadczalnych, prace teoretyczne dotyczące stanów związanych pozytonu są stosunkowo nieliczne. Można je podzielić na dwie grupy.

- Prace poświęcone układom, które można objąć nazwą polileptonów - ich wspólną cechą jest to, że nie zawierają ciężkich cząstek, a jedynie elektrony i pozytony. Opublikowane wyniki otrzymano na drodze obliczeń wykorzystujących zaawansowane metody dające bardzo dobre wyniki, wobec czego tam, gdzie dostępne są dane doświadczalne, zgodność z nimi jest bardzo dobra. Oprócz pozytonium, dla którego znane są dokładne rozwiązania w przybliżeniu nierelatywistycznym (przegląd badań eksperymentalnych i teoretycznych dotyczących rozpadu Ps można znaleźć w [24]), do polileptonów zalicza się również inne układy:

- Anion pozytonium (albo pozytonium zredukowane),  $\text{Ps}^-$ . Jest to stan związany dwóch elektronów i pozytonu. Był on badany m. in. przez Frosta i in. [25], przez Ho w stanach podstawowym [26] i wzbudzonym [27], a ostatnio także przez Coxa i in. [28]. W obliczeniach wykorzystywano metodę funkcji skorelowanych. Obliczona energia jest równa -0.262 a.u. (czyli niższa od energii Ps) zaś stała szybkości anihilacji dwufotonowej  $\Gamma = 2.086 \text{ ns}^{-1}$ , co pozostaje w doskonałej zgodności z wartością zmierzoną przez Millsa [30] równą  $2.09 \text{ ns}^{-1}$ .
- Dimer pozytonium albo dwupozytonium,  $\text{Ps}_2$  - układ złożony z dwóch elektronów i dwóch pozytonów. Obliczenia dla niego zostały wykonane przez Kinghorna i Poshusta [31] metodą funkcji skorelowanych z gaussowskim czynni-

kiem korelacji. Otrzymano energię stanu podstawowego -0.516 a.u. (niższą od podwojonej energii Ps). W pracy tej zbadano również kilka stanów wzbudzonych  $Ps_2$ . Niestety  $Ps_2$  nie było dotąd bezpośrednio obserwowane w żadnym eksperymencie.

– hipotetyczne stany związane zwane poli-pozytonium [32, 33].

- Prace poświęcone stanom związanym atomów i cząsteczek z pozytonami. Najwięcej publikacji z tej grupy dotyczy układów atomowych.

Wykazanie istnienia stanów związanych złożonych z atomu i pozytonu wymaga uwzględnienia polaryzacji chmury elektronowej (czyli korelacji elektron-pozyton). Ostatecznie wykazał to Pathak [34], badając zachowanie pozytonu w potencjale sferycznie symetrycznego, obojętnego elektrycznie atomu. W celu wykazania stabilności układu należy uwzględnić także możliwość oddysocjowania pozytonium.

Istnienie stabilnego układu złożonego z anionu chloru i pozytonu ( $Cl^-e^+$  albo  $PsCl$ ) zostało po raz pierwszy zasugerowane przez Ore [35]. Pierwsze obliczenia zostały wykonane również przez Ore [36] dla znacznie prostszego układu, nazywanego w literaturze wodorkiem pozytonium ( $PsH$ ), zawierającego tylko dwa elektrony i pozyton. Ore stosował funkcję próbną postaci

$$\Psi = e^{-k(r_{1a} + \alpha r_{2a} + \beta r_{2b})} + e^{-k(r_{2a} + \alpha r_{1a} + \beta r_{1b})}, \quad (2)$$

gdzie a oznacza proton, b - pozyton, 1 i 2 - elektrony. Otrzymał on energię (dla nieskończenie dużej masy jądra atomowego) równą -0.75251 a.u. (niższa niż suma energii atomu wodoru i pozytonium), co oznacza, że  $PsH$  jest stabilny. Należy zwrócić uwagę, że funkcja o bardzo zwartej formie, ale zawierająca wykładniczy czyn-

nik korelacji elektron-pozyton, dobrze opisuje układ. Późniejsze próby opisu PsH metodami opartymi na modelu cząstek niezależnych [37, 39] i rozwinięciu konfiguracyjnym [38], dawały gorsze rezultaty. Dopiero obliczenia wykorzystujące funkcje Hylleraasa (z potęgowym czynnikiem korelacji  $r_{12}^k$ ,  $k > 0$ ) [40, 41], z których pierwsze wykonano prawie 20 lat po ukazaniu się pracy Ore, dały wyniki odpowiednio -0.7742 i -0.7868 a.u. Najlepszy wynik dla PsH został otrzymany przez Ho [42] (energia równa -0.7889 a.u.), również przy wykorzystaniu funkcji typu Hylleraasa. Wszystkie cytowane powyżej obliczenia wykonano metodami wariacyjnymi. Ostatnia praca dotycząca PsH, opublikowana przez Saito i Sasaki [43], zawiera wyniki otrzymane metodami sprzężonych par cząstek, gdzie funkcje par rozwijano na funkcje typu Hylleraasa. Stosunkowo niedawno wykonany został eksperyment, w którym na drodze zderzeń pozytonów z cząsteczkami metanu oszacowano energię wiązania PsH [44]. Wyniki najlepszych obliczeń są zgodne z otrzymaną wartością  $1.1 \pm 0.2 \text{ eV}$  (0.041 a.u.). Oprócz energii, w powyższych pracach na ogół obliczano również stałe szybkości anihilacji dwufotonowej. Dobre wartości otrzymywano wyłącznie na drodze obliczeń metodami funkcji skorelowanych. Są one zbliżone do oszacowania pochodzącego z eksperymentu z wodorkami metali alkalicznych ( $2.35 \text{ ns}^{-1}$ ) [45].

Innymi, często badanymi i obserwowanymi w doświadczeniach układami atomowymi są związki pozytonium z fluorowcami (albo pozytonu z anionami fluorowców). Jakiśśen rozważania dotyczące możliwości istnienia PsCl były prowadzone przez Ore [35] w roku 1948, czyli jeszcze przed wykonaniem pierwszych obliczeń dla PsH. PsCl, PsBr i PsI były obserwowane w doświadczeniach w roztworach wodnych [46] i w ciele stałym [47]. Najlepsze znane autorowi wyniki dla energii wiązania otrzymali

(metodą Monte Carlo) Schrader, Yoshida i Igushi [48, 49]. Obliczone energie wiązania wynoszą  $1.91 \pm 0.16$  eV dla PsCl [48],  $1.98 \pm 0.17$  eV dla PsF i  $1.14 \pm 0.11$  eV dla PsBr [49] (odpowiednio 0.070, 0.073 i 0.042 a.u.). W pracy [49] można znaleźć przegląd wyników wcześniejszych obliczeń dotyczących pozytonu związanego z anionami fluorowców. Na wyróżnienie spośród nich zasługują prace autorstwa Farzdeli i Cade [50, 51], gdzie oprócz energii wiązania pozytonu z  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  i  $I^-$  obliczono stałe szybkości anihilacji i korelacje kątowe dla anihilacji dwufotonowej (posługując się funkcjami falowymi pochodzącymi z numerycznego rozwiązania równań Hartree-Focka). Ta ostatnia wielkość dla jonów chlorkowych okazała się być zgodna z informacjami doświadczalnymi pochodzącymi z pomiarów w kryształach NaCl (A. Oggenfuss, opisane w [4]), KCl i KI [52]. Ostatnio Saito [53] zastosował metodę wariacyjno - perturbacyjną, w której minimalizuje się poprawkę do energii drugiego rzędu, do PsF i PsCl, otrzymując energie wiązania Ps bliskie wynikom metody Monte Carlo.

Innymi badanymi dotąd teoretycznie (metodą pola samouzgodnionego, [39]) układami atomowymi zawierającymi pozyton były LiPs i NaPs. Wyniki obliczeń dla LiPs (z uwzględnieniem poprawki do energii drugiego rzędu metodą wariacyjno-perturbacyjną) opublikowano również w [53]. Clary [54] badał metodą superpozycji konfiguracji, połączoną z wykorzystaniem funkcji Hylleraasa, układy złożone z atomów wodoru, helu i litu oraz pozytonu lub pozytonium. Dzuba, Flambaum, Gribakin i King obliczyli energie wiązania pozytonu przez obojętne atomy Mg, Zn, Cd i Hg, stosując wielociałowy rachunek zaburzeń [55].

Osobną klasę tworzą układy molekularne. Literatura przedmiotu jest w tym zakresie raczej skąpa. Kurtz i Jordan [56] wykonali obliczenia metodą pola samouzgodnionego dla szeregu polarnych cząsteczek (LiH, NaH, LiF, NaF, BeO, MgO, LiOH i (LiH)<sub>2</sub> w konformacji liniowej) i zbadali zależność powinowactwa pozytonowego od momentu dipolowego. Nie udało się natomiast znaleźć stanu związanego pozytonu z cząsteczką obdarzoną dużym momentem kwadrupolowym ((BeO)<sub>2</sub> w konformacji rombowej) i z cząsteczkami o dużej polaryzowalności (Be<sub>2</sub>, Be<sub>3</sub>, Be<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub> i LiNa). Ci sami autorzy opublikowali wcześniej wyniki dla pozytonu związanego z jonem cyjankowym [57]. Przyłączanie pozytonu do anionów CN<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, SH<sup>-</sup> i N<sub>3</sub><sup>-</sup> było badane na poziomie SCF przez Kao i Cade [58]. Tachikawa i współpracownicy zbadali cząsteczkę PsOH, uwzględniając w swoich obliczeniach energię korelacji metodą Møllera-Plesseta drugiego rzędu [59]. Cząsteczka ta powstaje w reakcji Ps z H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, co zostało stwierdzone doświadczalnie [60]. Obliczenia potwierdziły jej stabilność ze względu na dysocjację na pozytonium i rodnik hydroksylowy. Otrzymana energia wiązania wynosiła 0.7 eV, co jest zgodne z doświadczeniem (<1.5 eV) [60]. Schrader i Wang opublikowali wyniki obliczeń powinowactw e<sup>+</sup> i Ps półempiryczną metodą CNDO/2 (zmodyfikowaną dla układów zawierających pozytony) dla kilkudziesięciu związków [61], jednak należy je traktować z dużą ostrożnością. Na przykład cząsteczki LiF i BeO w ramach tego modelu (i zastosowanej parametryzacji), w ogóle nie wiążą pozytonu, co nie zgadza się z wynikami obliczeń *ab initio* na poziomie SCF. Bugajenko i Griszkin [62] wykonali obliczenia dla hydratowanego pozytonu metodą *ab initio* SCF.

Aby obraz był pełny, należy wspomnieć o perturbacyjnych obliczeniach potencjałów

dalekiego zasięgu dla układów Ps-Ps, Ps-H oraz Ps-He [63] oraz o obliczeniach oddziaływań atom-antyatom [64, 65, 66]. Ostatnio pojawiły się pierwsze zastosowania metody funkcjonałów gęstości w obliczeniach dla stanów związanych pozytonu z atomami [68] i w defektach w sieci krystalicznej [67].

## 2 Cel pracy

Przedmiotem rozważań zawartych w niniejszej rozprawie są stany związane powstające w wyniku reakcji pozytonu lub pozytonium z cząsteczkami ośrodka. Badania te miały na celu opracowanie metod kwantowo-chemicznych i odpowiedniego oprogramowania pozwalającego na wykonywanie obliczeń dla układów zawierających związane pozytony z uwzględnieniem korelacji elektron-pozyton oraz ocenę ich przydatności do opisu wymienionych układów. Jest to ważne zagadnienie, ponieważ struktura stanów związanych pozytonu na ogół nie jest znana zaś krótki (od ułamka do kilku nanosekund) czas życia i niska koncentracja utrudniają badania eksperymentalne.

Z wymienionymi badaniami związane jest zagadnienie konstruowania funkcji opisujących w sposób przybliżony gęstość elektronową w cząsteczkach i wykorzystanie ich do opisu pewnej klasy układów zawierających pozytony. Ich innym możliwym zastosowaniem jest również badanie oddziaływań elektrostatycznych (z uwzględnieniem penetracji) w dużych układach molekularnych.

### 3 Metody badania układów zawierających pozytony

W układach, z którymi stykamy się najczęściej, prawie zawsze występuje tylko jeden pozyton. Na ogół wygodniej jest jednak rozważać zagadnienie w sposób możliwie ogólny, dlatego też gdy będzie to możliwe i nie pociągnie za sobą nadmiernej komplikacji równań, wzory będą wyprowadzane dla dowolnej liczby cząstek.

W niniejszej rozprawie stosowana jest następująca symbolika: duże litery z początku alfabetu łacińskiego (A, B itd.) będą oznaczać jądra atomowe, greckie litery  $\mu, \nu$  - elektrony,  $\psi$  - orbitale elektronowe,  $\phi$  - spinorbitale elektronowe. Analogiczne symbole z dodatkową poziomą kreską na górze będą się odnosić do pozytonów.

dla układu zawierającego  $N$  elektronów,  $\overline{N}$  pozytonów oraz  $N_A$  jąder atomowych operator energii przyjmuje postać

$$\hat{H} = \hat{V}_0 + \hat{H}_e + \hat{H}_p + \hat{V}_{ep}, \quad (3)$$

gdzie  $\hat{V}_0$  opisuje wzajemne oddziaływanie jąder atomowych (jest to człon stały w naszych obliczeniach, ponieważ nie będziemy wychodzić poza przybliżenie Borna-Oppenheimera)

$$V_0 = \sum_{A>B}^{N_A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (4)$$

$\hat{H}_e$  oraz  $\hat{H}_p$  stanowią odpowiednio część elektronową, opisującą energię kinetyczną elektronów oraz oddziaływania elektrostatyczne elektronów z jądrami atomowymi oraz między sobą

$$\hat{H}_e = \sum_{\mu=1}^N \hat{h}(\vec{r}_\mu) + \sum_{\mu>\nu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}}, \quad (5)$$

$$\hat{h}(\vec{r}_\mu) = -\frac{1}{2} \nabla^2(\vec{r}_\mu) - \sum_{A=1}^{N_A} \frac{Z_A}{r_{A\mu}} \quad (6)$$

oraz analogiczną do niej część pozytonową

$$\hat{H}_p = \sum_{\bar{\mu}=1}^{\bar{N}} \hat{h}(\vec{r}_{\bar{\mu}}) + \sum_{\bar{\mu} > \bar{\nu}}^{\bar{N}} \frac{1}{r_{\bar{\mu}\bar{\nu}}}, \quad (7)$$

$$\hat{h}(\vec{r}_{\bar{\mu}}) = -\frac{1}{2}\nabla^2(\vec{r}_{\bar{\mu}}) + \sum_{A=1}^{N_A} \frac{Z_A}{r_{A\bar{\mu}}}, \quad (8)$$

natomiast  $V_{ep}$  opisuje oddziaływania elektronów z pozytonami

$$\hat{V}_{ep} = - \sum_{\mu=1}^N \sum_{\bar{\mu}=1}^{\bar{N}} \frac{1}{r_{\mu\bar{\mu}}} \quad (9)$$

Rozróżnialność elektronów od pozytonów uwzględniana jest poprzez odpowiednią postać funkcji falowej.

### 3.1 Adaptacja metody Hartree-Focka dla układów z pozytonami

Metoda, oparta na przyjęciu funkcji próbnej w postaci odpowiedniej dla układu cząstek niezależnych, była już wykorzystywana w obliczeniach przeprowadzanych dla układów zawierających pozytony i jej opis można znaleźć w literaturze [50, 56, 66]. Zostanie on jednak przedstawiony także w niniejszej pracy w celu zachowania pełnego obrazu stosowanych metod.

Całkowita funkcja falowa ma postać iloczynu funkcji elektronowej i pozytonowej

$$\Psi(\mu_1, \dots, \mu_N, \bar{\mu}_1, \dots, \bar{\mu}_{\bar{N}}) = \Phi(\mu_1, \dots, \mu_N) \bar{\Phi}(\bar{\mu}_1, \dots, \bar{\mu}_{\bar{N}}), \quad (10)$$

które są wyznacznikami Slatera zbudowanymi odpowiednio z jednocząstkowych spinorbitali elektronowych i pozytonowych

$$\Phi(\mu_1, \dots, \mu_N) = |\phi_1(\mu_1) \dots \phi_N(\mu_N)|, \quad (11)$$

$$\overline{\Phi}(\overline{\mu}_1, \dots, \overline{\mu}_N) = \left| \overline{\phi}_1(\overline{\mu}_1) \dots \overline{\phi}_N(\overline{\mu}_N) \right|. \quad (12)$$

Energia układu, obliczona za pomocą tej funkcji jako wartość średnia hamiltonianu  $\hat{H}$ , jest równa

$$E = V_n + E_e + E_p + E_{ep}, \quad (13)$$

przy czym  $V_n$  jest energią wzajemnego oddziaływania jąder atomowych

$$V_n = \sum_{A>B}^{N_A} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (14)$$

$E_e$  jest energią elektronową, tzn. energią oddziaływania elektronów z jądrami i między sobą, złożoną z części jednoelektronowej i dwuelektronowej

$$E_e = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \sum_{i>j}^{N_\alpha} \left( J_{ii,jj}^{(\alpha)} - K_{ij,ij}^{(\alpha)} \right) - \sum_{i>j}^{N_\beta} \left( J_{ii,jj}^{(\beta)} - K_{ij,ij}^{(\beta)} \right) + \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} J_{ii,jj}^{(\alpha\beta)}, \quad (15)$$

$E_p$  oznacza energię pozytonową

$$E_p = \sum_{k=1}^{\overline{N}} \overline{h}_k + \sum_{k>l}^{\overline{N}_\alpha} \left( \overline{J}_{kl}^{(\alpha)} - \overline{K}_{kl}^{(\alpha)} \right) - \sum_{k>l}^{\overline{N}_\beta} \left( \overline{J}_{kl}^{(\beta)} - \overline{K}_{kl}^{(\beta)} \right) + \sum_{k=1}^{\overline{N}_\alpha} \sum_{l=1}^{\overline{N}_\beta} \overline{J}_{ij,ij}^{(\alpha\beta)}, \quad (16)$$

zaś  $E_{ep}$  jest energią oddziaływania elektronów z pozytonami

$$E_{ep} = - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^{\overline{N}} \tilde{J}_{ik}. \quad (17)$$

$N_\alpha$ ,  $N_\beta$ ,  $\overline{N}_\alpha$  i  $\overline{N}_\beta$  oznaczają liczby elektronów i pozytonów opisywanych odpowiednio spinorami  $\alpha$  i  $\beta$ ,

$$h_{ij} = \int \phi_i(\vec{r}_\mu) \hat{h}(\vec{r}_\mu) \phi_j(\vec{r}_\mu) dV_\mu \quad (18)$$

jest całką jednoelektronową,

$$\overline{h}_{kl} = \int \overline{\phi}_k(\vec{r}_\mu) \hat{h}(\vec{r}_\mu) \phi_l(\vec{r}_\mu) d\overline{V}_\mu \quad (19)$$

całką jednopozytonową zaś całka typu

$$G_{ij,kl} = \int \int \phi_i(\vec{r}_\mu) \phi_k(\vec{r}_\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \phi_j(\vec{r}_\mu) \phi_l(\vec{r}_\nu) dV_\mu dV_\nu \quad (20)$$

jest dwucząstkową całką oddziaływania elektrostatycznego. Całki  $J_{ii,jj}$  są zwane całkami kulombowskimi zaś  $K_{ij,ij}$  - całkami wymiany.

Minimalizacja energii metodą rachunku wariacyjnego z warunkiem ortonormalności orbitali wewnątrz poszczególnych grup prowadzi do układu równań Hartree-Focka

$$\hat{F}^{(\alpha)}(\vec{r}_\mu) \psi_i^{(\alpha)}(\vec{r}_\mu) = \epsilon_i^{(\alpha)} \psi_i^{(\alpha)}(\vec{r}_\mu) \quad (21)$$

$$\hat{F}^{(\beta)}(\vec{r}_\mu) \psi_i^{(\beta)}(\vec{r}_\mu) = \epsilon_i^{(\beta)} \psi_i^{(\beta)}(\vec{r}_\mu) \quad (22)$$

$$\hat{\bar{F}}^{(\alpha)}(\vec{r}_\mu) \bar{\psi}_k^{(\alpha)}(\vec{r}_\mu) = \bar{\epsilon}_k^{(\alpha)} \bar{\psi}_k^{(\alpha)}(\vec{r}_\mu) \quad (23)$$

$$\hat{\bar{F}}^{(\beta)}(\vec{r}_\mu) \bar{\psi}_k^{(\beta)}(\vec{r}_\mu) = \bar{\epsilon}_k^{(\beta)} \bar{\psi}_k^{(\beta)}(\vec{r}_\mu) \quad (24)$$

z operatorami Focka równymi odpowiednio

$$\hat{F}^{(\alpha)}(\vec{r}_\mu) = \hat{h}(\vec{r}_\mu) + \sum_{j=1}^{N_\alpha} [\hat{J}_j^{(\alpha)}(\vec{r}_\mu) - \hat{K}_j^{(\alpha)}(\vec{r}_\mu)] + \sum_{j=1}^{N_\beta} \hat{J}_j^{(\beta)}(\vec{r}_\mu) - \sum_{l=1}^{\bar{N}} \hat{J}_l(\vec{r}_\mu) \quad (25)$$

$$\hat{F}^{(\beta)}(\vec{r}_\mu) = \hat{h}(\vec{r}_\mu) + \sum_{j=1}^{N_\alpha} \hat{J}_j^{(\alpha)}(\vec{r}_\mu) + \sum_{j=1}^{N_\beta} [\hat{J}_j^{(\beta)}(\vec{r}_\mu) - \hat{K}_j^{(\beta)}(\vec{r}_\mu)] - \sum_{l=1}^{\bar{N}} \hat{J}_l(\vec{r}_\mu) \quad (26)$$

$$\hat{\bar{F}}^{(\alpha)}(\vec{r}_\mu) = \hat{\bar{h}}(\vec{r}_\mu) + \sum_{l=1}^{\bar{N}_\alpha} [\hat{\bar{J}}_l^{(\alpha)}(\vec{r}_\mu) - \hat{\bar{K}}_l^{(\alpha)}(\vec{r}_\mu)] + \sum_{l=1}^{\bar{N}_\beta} \hat{\bar{J}}_l^{(\beta)}(\vec{r}_\mu) - \sum_{j=1}^N \hat{J}_j(\vec{r}_\mu) \quad (27)$$

$$\hat{\bar{F}}^{(\beta)}(\vec{r}_\mu) = \hat{\bar{h}}(\vec{r}_\mu) + \sum_{l=1}^{\bar{N}_\alpha} \hat{\bar{J}}_l^{(\alpha)}(\vec{r}_\mu) + \sum_{l=1}^{\bar{N}_\beta} [\hat{\bar{J}}_l^{(\beta)}(\vec{r}_\mu) - \hat{\bar{K}}_l^{(\beta)}(\vec{r}_\mu)] - \sum_{j=1}^N \hat{J}_j(\vec{r}_\mu), \quad (28)$$

gdzie  $\hat{J}$  i  $\hat{K}$  są operatorami kulombowskimi i wymiany

$$\hat{J}_j \psi_i(\vec{r}_1) = \left[ \int \psi_j^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\vec{r}_2) dV_j \right] \psi_i(\vec{r}_1), \quad (29)$$

$$\hat{K}_j \psi_i(\vec{r}_1) = \left[ \int \psi_i^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\vec{r}_2) dV_j \right] \psi_j(\vec{r}_1). \quad (30)$$

Są to równania nieograniczonej metody Hartree-Focka [69]. Funkcje będące ich rozwiązaniami, w ogólnym przypadku, nie są funkcjami własnymi operatorów kwadratu spinu elektronowego i pozytonowego. W granicznym przypadku, dla stanów singletowych, w których spinorbitale  $\alpha$  i  $\beta$  można pogrupować parami i przypisać im jednakowe części przestrzenne, równania te przechodzą w równania ograniczonej metody Hartree-Focka.

Równania metody Hartree-Focka rozwiązuje się iteracyjnie, zakładając określoną wyjściową postać orbitali. Na ogół orbitale te rozwija się na zbiór  $n$  funkcji bazy

$$\psi_i^{(\alpha)}(\vec{r}) = \sum_{p=1}^n c_{ip}^{(\alpha)} \chi_p(\vec{r}) \quad (31)$$

$$\psi_i^{(\beta)}(\vec{r}) = \sum_{p=1}^n c_{ip}^{(\beta)} \chi_p(\vec{r}) \quad (32)$$

- orbitale elektronowe oraz

$$\bar{\psi}_i^{(\alpha)}(\vec{r}) = \sum_{p=1}^n \bar{c}_{ip}^{(\alpha)} \chi_p(\vec{r}) \quad (33)$$

$$\bar{\psi}_i^{(\beta)}(\vec{r}) = \sum_{p=1}^n \bar{c}_{ip}^{(\beta)} \chi_p(\vec{r}) \quad (34)$$

- orbitale pozytonowe, po czym konstruuje się, a następnie diagonalizuje macierze elektronowych i pozytonowych operatorów Focka. Definiując odpowiednie elektronowe i pozytonowe elementy zredukowanych macierzy gęstości

$$d_{pq}^{(\alpha)} = \sum_{i=1}^{N_\alpha} c_{ip}^{(\alpha)} c_{iq}^{(\alpha)} \quad (35)$$

$$d_{pq}^{(\beta)} = \sum_{i=1}^{N_\beta} c_{ip}^{(\beta)} c_{iq}^{(\beta)} \quad (36)$$

$$\bar{d}_{pq}^{(\alpha)} = \sum_{k=1}^{\bar{N}_\alpha} \bar{c}_{kp}^{(\alpha)} \bar{c}_{kq}^{(\alpha)} \quad (37)$$

$$\bar{d}_{pq}^{(\beta)} = \sum_{k=1}^{\bar{N}_\beta} \bar{c}_{kp}^{(\beta)} \bar{c}_{kq}^{(\beta)} \quad (38)$$

oraz elementy całkowitej macierzy gęstości ładunku

$$d_{pq} = d_{pq}^{(\alpha)} + d_{pq}^{(\beta)} - \bar{d}_{pq}^{(\alpha)} - \bar{d}_{pq}^{(\beta)} \quad (39)$$

otrzymuje się wyrażenia na elementy macierzowe operatorów Focka

$$F_{pq}^{(\alpha)} = h_{pq} + \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n (d_{rs} g_{pq,rs} - d_{rs}^{(\alpha)} g_{ps,rq}) \quad (40)$$

$$F_{pq}^{(\beta)} = h_{pq} + \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n (d_{rs} g_{pq,rs} - d_{rs}^{(\beta)} g_{ps,rq}) \quad (41)$$

$$\bar{F}_{pq}^{(\alpha)} = \bar{h}_{pq} + \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n (-d_{rs} g_{pq,rs} - \bar{d}_{rs}^{(\alpha)} g_{ps,rq}) \quad (42)$$

$$\bar{F}_{pq}^{(\beta)} = \bar{h}_{pq} + \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n (-d_{rs} g_{pq,rs} - \bar{d}_{rs}^{(\beta)} g_{ps,rq}), \quad (43)$$

gdzie  $h_{pq}$  jest całką jednoelektronową,  $\bar{h}_{pq}$  – całką jednopozytonową zaś  $g_{pq,rs}$  oznacza całkę dwucząstkową oddziaływania elektrostatycznego.

Sprowadzenie równania wielocząstkowego do jednocząstkowego umożliwia przeprowadzanie obliczeń dla złożonych układów, przy czym koszt obliczeń zależy przede wszystkim od rozmiaru orbitalnej bazy funkcyjnej, a w niewielkim tylko stopniu od liczby cząstek. Dla układów zawierających wyłącznie elektrony otrzymuje się z reguły ponad 90% energii całkowitej (zwykle w granicach 98–99%). Szeregu zjawisk (np. dysocjacja cząsteczek, składowa dyspersyjna oddziaływań van der Waalsa) nie można jednak poprawnie opisać bez uwzględnienia energii korelacji. W przypadku układów zawierających pozytony należy spodziewać się nawet większego znaczenia korelacji, ze względu na kulombowskie przyciąganie tych cząstek i elektronów.

### 3.2 Adaptacja metod superpozycji konfiguracji oraz rachunku zaburzeń Møllera-Plesseta

W metodzie superpozycji konfiguracji (ang. *Configuration Interaction* – CI) funkcja falowa jest zakładana w postaci rozwinięcia na iloczyny elektronowych i pozytonowych wyznaczników Slatera  $\Phi_I$  i  $\bar{\Phi}_K$ . Niekiedy, zamiast pojedynczych wyznaczników Slatera, które mogą nie być funkcjami własnymi operatora kwadratu spinu, stosuje się ich kombinacje liniowe, tzw. konfiguracyjne funkcje stanu, będące funkcjami własnymi  $\hat{S}^2$ . Przestrzeń, na którą rzutowana jest szukana funkcja własna hamiltonianu, tworzona jest jako iloczyn kartezjański przestrzeni konfiguracji elektronowych rozpinanej przez  $N_E$  funkcji i przestrzeni konfiguracji pozytonowych rozpinanej przez  $N_P$  funkcji.

$$\Psi = \sum_{I=1}^{N_E} \sum_{K=1}^{N_P} C_{IK} \Phi_I \bar{\Phi}_K \quad (44)$$

Minimalizacja energii sprowadza się do wyznaczenia współczynników  $C_{IK}$  metodą wariacyjną Ritza. Przy założeniu ortonormalności bazy, trzeba jedynie wyznaczyć elementy macierzowe operatora energii

$$H_{IK,JL} = \int \int \Phi_I \bar{\Phi}_K \hat{H} \Phi_J \bar{\Phi}_L dV d\bar{V} \quad (45)$$

zaś jeżeli konfiguracyjne funkcje stanu nie są ortogonalne (tak jak w przypadku zastosowanej do obliczeń w niniejszej pracy metody funkcji związanych [78]), także całki nakładania

$$S_{IJ} = \int \Phi_I \Phi_J dV, \quad (46)$$

$$\bar{S}_{KL} = \int \bar{\Phi}_K \bar{\Phi}_L d\bar{V}. \quad (47)$$

Stosując wymieniony formalizm otrzymuje się

$$H_{IK,JL} = H_{IJ} \bar{S}_{KL} + \bar{H}_{KL} S_{IJ} + V_{IK,JL}, \quad (48)$$

gdzie

$$H_{IJ} = \int \Phi_I \hat{H}_e \Phi_J dV \quad (49)$$

$$\overline{H}_{KL} = \int \overline{\Phi}_K \hat{H}_p \overline{\Phi}_L d\overline{V} \quad (50)$$

$$V_{IK,JL} = \int \int \Phi_I \overline{\Phi}_K \hat{V}_{ep} \Phi_J \overline{\Phi}_L dV d\overline{V}. \quad (51)$$

Metody obliczania elementów macierzowych  $H_{IJ}$  można znaleźć w literaturze (np. [70]). W celu wyznaczenia elementów  $V_{IK,JL}$  posłużymy się w tym celu formalizmem operatorów kreacji i anihilacji cząstek [70].

Niech  $\hat{a}_i^+$  oraz  $\hat{a}_j$  będą operatorami kreacji i anihilacji elektronów zaś  $\hat{\bar{a}}_k^+$  oraz  $\hat{\bar{a}}_l$  - operatorami kreacji i anihilacji pozytonów. Ponadto

$$\hat{w}_{ij} = \hat{a}_i^+(\alpha)\hat{a}_j(\alpha) + \hat{a}_i^+(\beta)\hat{a}_j(\beta) \quad (52)$$

$$\hat{\bar{w}}_{kl} = \hat{\bar{a}}_k^+(\alpha)\hat{\bar{a}}_l(\alpha) + \hat{\bar{a}}_k^+(\beta)\hat{\bar{a}}_l(\beta) \quad (53)$$

Założmy, że dysponujemy zbiorami  $n$  ortonormalnych orbitali elektronowych i  $m$  ortonormalnych orbitali pozytonowych. Przyporządkowując im funkcje spinowe  $\alpha$  i  $\beta$  możemy otrzymać odpowiednio  $2n$  i  $2m$  spinorbitali. Korzystając z rozwinięcia funkcji elektronowej

$$\Phi_I = \sum_{i=1}^{2n} \phi_i \hat{a}_i \Phi_I \quad (54)$$

i analogicznego rozwinięcia funkcji pozytonowej

$$\overline{\Phi}_K = \sum_{k=1}^{2m} \overline{\phi}_k \hat{\bar{a}}_k \overline{\Phi}_K \quad (55)$$

oraz wykorzystując podczas całkowania ortonormalność funkcji spinowych  $\alpha$  i  $\beta$ , otrzymujemy zależność

$$V_{IK,JL} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m \int \Phi_I \hat{w}_{ij} \Phi_J dV \int \overline{\Phi}_K \hat{\bar{w}}_{kl} \overline{\Phi}_L d\overline{V} g_{ij,kl}. \quad (56)$$

Funkcje bazy w obliczeniach CI tworzą zbiór zupełny – pod warunkiem, że w konstruowaniu konfiguracyjnych funkcji stanu stosuje się nieskończenie dużą, zupełną bazę jednocząstkowych orbitali. W praktyce baza ta jest zawsze skończona, a zatem skończona jest również baza konfiguracyjna. Zbieżność rozwinięcia CI do dokładnego rozwiązania równania Schrödingera jest stosunkowo wolna, nawet dla układów zawierających wyłącznie elektrony. W przypadku układów zawierających elektrony i pozytony zbieżność ta jest na ogół jeszcze gorsza, co zostanie pokazane w rozdziale 5. Staje się to zrozumiałe, gdy przyjrzeć się uważnie warunkowi ostrza opisanemu w rozdziale 3.6, spełnianemu przez dokładną funkcję falową. Warunek ten – w ogólnych zarysach – określa zachowanie funkcji falowej dla małych odległości między cząstkami. Kulombowskie odpychanie elektronów powoduje zmniejszenie wartości funkcji falowej, gdy odległość między dwoma elektronami dąży do zera. Związane z tym ostrze ma niewielką wartość. Z kolei konsekwencją przyciągania elektronu i pozytonu jest wzrost wartości funkcji, a więc duże znaczenie ostrza zaś funkcje bazy będące antysymetryzowanymi iloczynami funkcji jednocząstkowych nie nadają się do jego opisu.

Rozmiar bazy funkcyjnej w obliczeniach CI rośnie bardzo szybko ze wzrostem liczby cząstek, rozmiarem bazy orbitalnej i maksymalną uwzględnianą krotnością wzbudzenia. Znacznie mniej kosztowne od obliczeń CI są obliczenia metodą perturbacyjną Møllera-Plesseta drugiego rzędu (MP2). Energia nie jest jednak wtedy ograniczona przez zasadę wariacyjną (w praktyce na ogół otrzymujemy tylko część energii korelacji wyznaczonej w obliczeniach CI w tej samej bazie).

Niezaburzonym hamiltonianem jest suma operatorów Focka dla wszystkich cząstek

znajdujących się w układzie

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{\mu=1}^N \hat{F}(\mu) + \sum_{\bar{\mu}=1}^{\bar{N}} \hat{\bar{F}}(\bar{\mu}) \quad (57)$$

Niezaburzonymi funkcjami własnymi są iloczyny wyznaczników Slatera lub konfiguracyjnych funkcji stanu zbudowanych ze spinorbitali będących rozwiązaniami równań Hartree-Focka zaś niezaburzone wartości własne są równe sumom energii orbitalnych odpowiadających spinorbitalom obsadzonym w stanie  $\Phi_I \bar{\Phi}_K$

$$E_{IK}^{(0)} = \sum_{i=1}^N e_i^{(I)} + \sum_{k=1}^{\bar{N}} \bar{e}_k^{(K)}, \quad (58)$$

gdzie  $e_i^{(I)}$  oraz  $\bar{e}_k^{(K)}$  oznaczają energie orbitalne odpowiadające i-temu i k-temu obsadzonym spinorbitalom w I-tej konfiguracji elektronowej i K-tej konfiguracji pozytonowej. Zaburzenie definiujemy jako

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^{(0)} \quad (59)$$

zaś poprawki do energii i funkcji falowej obliczyć można według klasycznych wzorów stosowanych w rachunku zaburzeń (np. [70]).

### 3.3 Metoda funkcji skorelowanych

W układach z silnie związanym pozytonem energia dynamicznej korelacji ma częstoć bardzo duże znaczenie. Obliczenie jej z dokładnością pozwalającą choćby na jednoznaczne rozstrzygnięcie zagadnienia trwałości danego układu wymaga wówczas bardzo długiego rozwinięcia CI połączonego z uwzględnieniem w bazie funkcyjnej SCF orbitali o bardzo wysokich wartościach orbitalnej liczby kwantowej. Podobna sytuacja występuje w przypadku niezwykle trudnej do obliczenia w ramach metod bazujących na przybliżeniu jednocząstkowym wartości stałej szybkości anihilacji. Lepszym rozwiązaniem mogłoby

być zastosowanie funkcji uwzględniających explicite zależność funkcji falowej od odległości między cząstkami.

W metodzie przedstawionej w niniejszym rozdziale ograniczono się do najprostszego możliwego przypadku – jednocentrowych układów zawierających jeden elektron i jeden pozyton (pozytonium oraz nie istniejące w rzeczywistości atomy o ładunkach jąder mniejszych od 1 – obojętny atom wodoru nie wiąże bowiem pozytonu [25]). Wyniki obliczeń posłużyły do weryfikacji rezultatów otrzymanych metodami SCF i CI.

Funkcję falową rozwijano na funkcje bazy następującej postaci

$$\begin{aligned} \Psi = & \sum_{i=1}^{n_i} \sum_{j=1}^{n_j} \sum_{k=1}^{n_k} a_{ijk} e^{-\alpha_i r^2} e^{-\beta_j \bar{r}^2} e^{-\gamma_k |\vec{r}-\vec{\bar{r}}|^2} \\ & + \sum_{i=1}^{n_i} \sum_{j=1}^{n_j} b_{ij} e^{-\alpha_i r^2} e^{-\beta_j \bar{r}^2} \\ & + \sum_{i=1}^{n_i} \sum_{k=1}^{n_k} c_{ik} e^{-\alpha_i r^2} e^{-\gamma_k |\vec{r}-\vec{\bar{r}}|^2} \\ & + \sum_{j=1}^{n_j} \sum_{k=1}^{n_k} d_{jk} e^{-\beta_j \bar{r}^2} e^{-\gamma_k |\vec{r}-\vec{\bar{r}}|^2} \end{aligned} \quad (60)$$

dla układów zawierających jądra atomowe oraz

$$\Psi = \sum_{k=1}^{n_k} c_k e^{-\gamma_k |\vec{r}-\vec{\bar{r}}|^2} \quad (61)$$

dla pozytonium.

Gaussowska postać części orbitalnych oraz czynnika korelacji zostały przyjęte ze względu na prostotę całek, co powinno umożliwić w przyszłości uogólnienie metody na układy zawierające wiele cząstek. Wyniki pracy Ore dotyczącej PsH [36] sugerują, że o wiele lepszą zbieżność energii ze wzrostem rozmiaru bazy powinna dać wykładnicza postać czynnika korelacji, lecz całki wynikające stąd byłyby niezwykle trudne do obliczenia dla układów

wielocentrowych. Ostatnio opublikowane wyniki obliczeń dla prostych cząsteczek, zawierających kilka elektronów [71], w których wykorzystano funkcje z gaussowskim czynnikiem korelacji, dowodzą użyteczności funkcji takiej postaci w dokładnym opisie układów wieloelektronowych i wielocentrowych.

W rozważanym przypadku wszystkie całki można obliczyć analitycznie. Przyjmując najogólniejszą postać pojedynczej funkcji bazy

$$\Psi_{ijk} = e^{-\alpha_i r^2} e^{-\beta_j \bar{r}^2} e^{-\gamma_k |\vec{r} - \vec{\bar{r}}|^2} \quad (62)$$

i operatora energii dla atomu o ładunku jądra  $Z$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{2}\bar{\nabla}^2 - \frac{Z}{|\vec{r}|} + \frac{Z}{|\vec{\bar{r}}|} - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{\bar{r}}|} \quad (63)$$

oraz oznaczając

$$\alpha = \alpha_i + \alpha_j \quad (64)$$

$$\beta = \beta_j + \beta_m \quad (65)$$

$$\gamma = \gamma_k + \gamma_n, \quad (66)$$

otrzymujemy następujące postaci całek energii kinetycznej

$$\int \int \Psi_{ijk} \nabla^2 \Psi_{lmn} dV d\bar{V} = -\frac{6\pi^3}{(\alpha\beta + \beta\gamma + \gamma\alpha)^{\frac{3}{2}}} [\alpha_i \alpha_l (\beta + \gamma) + (\alpha_i \gamma_n + \alpha_l \gamma_k) \beta + \gamma_k \gamma_n (\alpha + \beta)], \quad (67)$$

$$\int \int \Psi_{ijk} \bar{\nabla}^2 \Psi_{lmn} dV d\bar{V} = -\frac{6\pi^3}{(\alpha\beta + \beta\gamma + \gamma\alpha)^{\frac{3}{2}}} [\beta_j \beta_m (\alpha + \gamma) + (\beta_j \gamma_n + \beta_m \gamma_k) \alpha + \gamma_k \gamma_n (\alpha + \beta)], \quad (68)$$

całek oddziaływania z jądrem atomowym

$$\int \int \Psi_{ijk} \frac{Z}{|\vec{r}|} \Psi_{lmn} dV d\bar{V} = \frac{2Z\pi^{\frac{5}{2}}}{(\alpha\beta + \beta\gamma + \gamma\alpha)\sqrt{\beta + \gamma}} \quad (69)$$

$$\int \int \Psi_{ijk} \frac{Z}{|\vec{r}|} \Psi_{lmn} dV d\bar{V} = \frac{2Z\pi^{\frac{5}{2}}}{(\alpha\beta + \beta\gamma + \gamma\alpha)\sqrt{\alpha + \gamma}} \quad (70)$$

oraz całki oddziaływania elektron-pozyton

$$\int \int \Psi_{ijk} \frac{Z}{|\vec{r} - \vec{\bar{r}}|} \Psi_{lmn} dV d\bar{V} = \frac{2\pi^{\frac{5}{2}}}{(\alpha\beta + \beta\gamma + \gamma\alpha)\sqrt{\alpha + \beta}}. \quad (71)$$

Ponieważ baza funkcyjna nie jest ortonormalna, należy obliczyć także całki nakładania

$$\int \int \Psi_{ijk} \Psi_{lmn} dV d\bar{V} = \frac{\pi^3}{(\alpha\beta + \beta\gamma + \gamma\alpha)^{\frac{3}{2}}} \quad (72)$$

Wyniki obliczeń, w których zastosowano opisaną powyżej bazę przedstawiono w rozdziale 5.

### 3.4 Przybliżony model elektrostatyczny

Niech rozważany układ składa się z  $N$  mniejszych podjednostek (na ogół cząsteczek).

Dla każdej z nich jest spełnione “lokalne” równanie Schrödingera

$$\hat{H}_I \Phi_I = E_I \Phi_I \quad (73)$$

Jeżeli w układzie jest związany dodatkowo jeden pozyton, całkowity hamiltonian układu jest równy

$$\hat{H} = \sum_{I=1}^N \hat{H}_I + \sum_{I < J} \hat{H}_{IJ} + \hat{h} + \sum_{I=1}^N \hat{V}_{Ip}. \quad (74)$$

Wprowadźmy przybliżenie ZDO pomiędzy funkcjami opisującymi poszczególne podjednostki i załóżmy całkowitą funkcję w postaci iloczynu funkcji elektronowych poszczególnych podjednostek i orbitalu pozytonowego (przybliżenie polaryzacyjne – analogiczne do stosowanego w teorii oddziaływań międzycząsteczkowych)

$$\Psi = \prod_{I=1}^N \Phi_I' \bar{\psi}. \quad (75)$$

Minimalizacja energii

$$E = \sum_{I=1}^N \int \Phi'_I \hat{H}_I \Phi'_I dV + \sum_{I>J}^N \int \int \Phi'_I \Phi'_J \hat{H}_{IJ} \Phi'_I \Phi'_J dV_I dV_J \quad (76)$$

$$+ \int \overline{\psi} \hat{h} \overline{\psi} d\overline{V} + \sum_{I=1}^N \int \int \Phi'_I \overline{\psi} \hat{V}_{Ip} \Phi'_I \overline{\psi} dV d\overline{V}$$

prowadzi do równań typu Hartree (w postaci kanonicznej)

$$\hat{F}_I \Phi'_I = E'_I \Phi'_I \quad (77)$$

$$\hat{\overline{F}} \overline{\psi} = E_p \overline{\psi}, \quad (78)$$

gdzie

$$\hat{F}_I = \hat{H}_I + \sum_{J \neq I}^N \int \Phi'_J \hat{H}_{IJ} \Phi'_J dV_J + \int \overline{\psi} \hat{V}_{Ip} \overline{\psi} d\overline{V} \quad (79)$$

$$\hat{\overline{F}} = \hat{h} + \sum_{I=1}^N \int \Phi'_I \hat{V}_{Ip} \Phi'_I dV. \quad (80)$$

Założmy, że obecność pozytonu oraz wzajemne oddziaływania pomiędzy podukładami nie powodują istotnych zmian rozkładu gęstości elektronowej. W szczególności, wprowadźmy przybliżenie, w którym  $\Phi'_I = \Phi_I$ . Wtedy całkowita energia przyjmuje postać

$$E = \sum_{I=1}^N E_I + \sum_{I>J}^N \int \int \Phi_I \Phi_J \hat{H}_{IJ} \Phi_I \Phi_J dV_I dV_J + \int \overline{\psi} \hat{h} \overline{\psi} d\overline{V} + \sum_{I=1}^N \int \int \Phi_I \overline{\psi} \hat{V}_{Ip} \Phi_I \overline{\psi} dV d\overline{V} \quad (81)$$

Operatory oddziaływania międzycząsteczkowego  $\hat{H}_{IJ}$  oraz oddziaływania cząsteczek z pozytonem  $\hat{V}_{Ip}$  zawierają wyłącznie człony elektrostatyczne. Kolejnym krokiem jest rezygnacja z funkcji elektronowych poszczególnych cząsteczek i zdefiniowanie ich gęstości ładunku

$$D_I(\vec{r}) = \sum_{A=1}^{N_A} Z_A \delta(\vec{r} - \vec{R}_A) - \Phi_I(\vec{r}) \Phi_I(\vec{r}) \quad (82)$$

$$D(\vec{r}) = \sum_{I=1}^N D_I(\vec{r}) \quad (83)$$

oraz rozwiązanie jednocząstkowego równania Schrödingera dla pozytonu

$$\hat{F}(\vec{r}_\mu)\overline{\psi}(\vec{r}_\mu) = \overline{E}_p\overline{\phi}(\vec{r}_\mu) \quad (84)$$

w polu jąder i niepunktowego ładunku elektronowego opisanych przez  $D(\vec{r})$ .

$$\hat{F}(\vec{r}_\mu) = -\frac{1}{2}\nabla^2(\vec{r}_\mu) + \frac{D(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}_\mu|} \quad (85)$$

Formalizm, w którym rozważa się jedynie elektrostatykę, jest dużym uproszczeniem, nie uwzględnia bowiem efektów wymiany, polaryzacji chmury elektronowej oraz efektów dyspersyjnych i może być stosowany tylko wtedy, gdy wynikający stąd efekt energetyczny jest niewielki w stosunku do energii związania pozytonu. Może jednak dawać duże korzyści w sytuacji, gdy mamy do czynienia z układem zawierającym wiele cząsteczek, w których gęstości ładunku mogą zostać wyznaczone niezależnie.

### 3.5 Konstruowanie funkcji opisujących gęstość elektronową w cząsteczkach

W tym miejscu nasuwa się problem budowy funkcji gęstości, tak by z jednej strony możliwie wiernie opisać potencjał elektrostatyczny, z drugiej zaś zachować zysk związany z uproszczeniem całego zagadnienia. W niniejszej pracy zaproponowano zastosowanie kartezjańskich gaussowskich funkcji gęstości elektronowej centrowanych na atomach. Celem wprowadzenia podane zostaną pewne elementy teorii oddziaływań elektrostatycznych.

Rozważmy oddziaływanie dwóch chmur ładunku

$$E_{es} = \int \int \frac{D_1(\vec{r}_1)D_2(\vec{r}_2)}{r_{12}} dV_1 dV_2 \quad (86)$$

Jeżeli wybierzemy wewnątrz każdej z chmur ładunku dowolny punkt i oznaczymy odległość między tymi punktami przez  $R$ , to wielkość  $\frac{1}{r_{12}}$  można rozwinąć w szereg potęgowy  $\frac{1}{R}$ . Po zdefiniowaniu momentów rozkładu gęstości względem wybranych punktów

$$M_1^{(k_1, l_1, m_1)} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} D_1(\vec{r}_1) x_1^{k_1} y_1^{l_1} z_1^{m_1} dx_1 dy_1 dz_1 \quad (87)$$

$$M_2^{(k_2, l_2, m_2)} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} D_2(\vec{r}_2) x_2^{k_2} y_2^{l_2} z_2^{m_2} dx_2 dy_2 dz_2 \quad (88)$$

otrzymujemy następujące wyrażenie na energię oddziaływania

$$E_{es, mult} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{R^{n+1}} \sum_{i=\lceil \frac{n+1}{2} \rceil}^n d_i^{(n)} \sum_{m=0}^{n-i} \binom{n-i}{m} \sum_{l=0}^{n-i-m} \binom{n-i-m}{l} \quad (89)$$

$$\sum_{k_1=0}^{n-2l-2m} \binom{n-2l-2m}{k_1} \sum_{l_1=0}^{2l} \binom{2l}{l_1} \sum_{m_1=0}^{2m} \binom{2m}{m_1}$$

$$(-1)^{n-k_1-l_1-m_1} M_1^{(n-2l-2m-k_1, 2l-l_1, 2m-m_1)} M_2^{(k_1, l_1, m_1)}.$$

Jest to jedna z możliwych form rozwinięcia multipolowego. Należy podkreślić, że tradycyjnie stosowane jednocentrowe molekularne rozwinięcie multipolowe jest zbieżne tylko dla stosunkowo dużych odległości ( $R > 10 \text{ \AA}$ ). Dzięki zastosowaniu rozwinięcia wielocentrowego oraz zaproponowanego przez autora niniejszej pracy przybliżenia zamrożonego fragmentu [72], możliwe jest poprawienie zbieżności rozwinięcia multipolowego tak, że możliwe jest badanie składowej multipolowej oddziaływań elektrostatycznych wewnątrz pewnej klasy cząsteczek charakteryzujących się długimi pojedynczymi wiązaniami chemicznymi (np.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_4\text{F}_2$ ).

W rozwinięciu powyższym dla wysokich rzędów oddziaływania pojawiają się składowe o bardzo dużych wartościach bezwzględnych i przeciwnych znakach, co obniża jego wartość w obliczeniach, ze względu na błędy zaokrągleń (wady tej nie ma rozwinięcie  $\frac{1}{r_{12}}$

na funkcje sferyczne). Zostało ono jednak przedstawione, ponieważ przy konstruowaniu funkcji gęstości będą wykorzystywane zdefiniowane powyżej momenty rozkładu.

Rozwinięcie to zbiega się do dokładnej wartości energii oddziaływania elektrostatycznego wtedy, gdy chmury ładunku nie przenikają się wzajemnie. W przeciwnym przypadku występuje niezerowa różnica

$$E_{es,pen} = E_{es} - E_{es,mult} \quad (90)$$

zwana składową penetracyjną oddziaływania elektrostatycznego. Jej uwzględnienie wymaga uwzględnienia niepunktowego charakteru gęstości ładunku.

Dla każdej z rozważanych podjednostek atomowe funkcje gęstości są konstruowane w oparciu o otrzymaną z obliczeń kwantowochemicznych gęstość elektronową, której wartość w punkcie o współrzędnych  $x, y, z$  można przedstawić jako

$$D(x, y, z) = \sum_{A=1}^{N_A} \sum_{i=1}^{n_A} \sum_{j=1}^{n_A} d_{ij} \psi_i \psi_j + 2 \sum_{A>B}^{N_A} \sum_{i=1}^{n_A} \sum_{j=1}^{n_B} d_{ij} \psi_i \psi_j. \quad (91)$$

Podział przyczynków do gęstości elektronowej pochodzących od par funkcji bazy centrowanych na różnych atomach A i B może zostać dokonany w dowolny sposób. Powszechnie stosowane przy obliczaniu multipoli atomowych jest uogólnienie analizy populacyjnej Mullikena, w której każdy przyczynek dzieli się po połowie na atomy A i B. Nieco lepszą zbieżność multipolowego członu energii oddziaływania elektrostatycznego daje uogólnione rozwinięcie zachowujące moment dipolowy, opracowane dla gaussowskiej bazy funkcyjnej. Iloczyn dwóch funkcji gaussowskich centrowanych w punktach A i B jest kombinacją liniową funkcji gaussowskich centrowanych w punkcie C o współrzędnych

$$\vec{r}_C = \frac{(\alpha \vec{r}_A + \beta \vec{r}_B)}{(\alpha + \beta)}, \quad (92)$$

gdzie  $\alpha$  i  $\beta$  są wykładnikami wyjściowych funkcji. Przyczynek do gęstości elektronowej centrowany w tym punkcie wchodzi do gęstości  $D_A$  z wagą równą  $\frac{R_{CB}}{R_{AB}}$  zaś do gęstości  $D_B$  z wagą  $\frac{R_{AC}}{R_{AB}}$ .

Założmy, że dysponujemy elektronową funkcją falową cząsteczki i zdefiniowaliśmy sposób podziału gęstości elektronowej na przyczynki pochodzące od poszczególnych atomów (lub, w ogólniejszym przypadku, także punktów nie pokrywających się z jądrami atomowymi)

$$D(\vec{r}) = \sum_{A=1}^{N_A} D_A(\vec{r}) \quad (93)$$

Od tej chwili będziemy się zajmować daną gęstością atomową  $D_A$ , dla wygody i zwartości zapisu używany będzie zatem lokalny układ współrzędnych związany z punktem A.

Poszukujemy funkcji aproksymującej daną gęstość atomową  $D_A$  postaci

$$P_A = \left[ \sum_{n=0}^{n_{max}} \sum_{k,l,m}^{k+l+m=n} c_{klm}^{(A)} x^k y^l z^m \right] e^{-\alpha_A r^2}. \quad (94)$$

Współczynniki wielomianu  $c_{klm}^{(A)}$  oraz wykładnik  $\alpha_A$  zostają dobrane tak, by z jednej strony odtworzone były wszystkie momenty rozkładu atomowej gęstości elektronowej aż do rzędu  $n_{max}$ , co gwarantuje takie samo zachowanie potencjału elektrostatycznego aż do rzędu  $\frac{1}{R^{n+1}}$ , z drugiej zaś spełniony był warunek

$$\int \left( \sum_{s=0}^{s_{max}} w_s r^{2s} \right) (D_A - P_A)^2 dV = \min. \quad (95)$$

W zależności od wyboru wag  $w_s$  dla różnych współczynników  $s$  akcent jest położony na jak najlepsze odtworzenie gęstości w obszarze leżącym w pobliżu jądra atomowego, gdzie przybiera ona największą wartość ( $s=0$ ) lub obszaru leżącego dalej od jądra, który ma większe znaczenie w opisie penetracyjnego członu oddziaływania elektrostatycznego ( $s > 0$ ).

Przybliżone funkcje opisujące gęstość elektronową w cząsteczkach można wykorzystać w obliczeniach energii oddziaływań międzycząsteczkowych zamiast punktowych momentów multipolowych. Umożliwia to uzyskanie pełnej energii oddziaływania elektrostatycznego (łącznie z częścią penetracyjną, która dla małych odległości między cząsteczkami przybiera znaczące wartości [73]). Aby narzędzie to stało się użyteczne, konieczne jest opracowanie metody obliczania składowej wymiennej energii oddziaływania bez konieczności odwoływania się do funkcji falowych.

### 3.6 Równanie ostrza, stała szybkości anihilacji i ich związek z energią korelacji

Dokładna funkcja falowa spełnia tzw. uśredniony warunek ostrza (ang. *averaged cusp condition*) [75]

$$\langle \Psi \left| \sum_{\mu=1}^N \sum_{\bar{\mu}=1}^{\bar{N}} \delta(\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\bar{\mu}}) \frac{\partial}{\partial r_{\mu\bar{\mu}}} \right| \Psi \rangle = -\frac{1}{2} \langle \Psi \left| \sum_{\mu=1}^N \sum_{\bar{\mu}=1}^{\bar{N}} \delta(\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\bar{\mu}}) \right| \Psi \rangle. \quad (96)$$

Ostrze – to nieciągłość pochodnej funkcji falowej względem odległości międzycząstkowej, gdy dąży ona do zera. Analogiczną zależność otrzymuje się w przypadku, gdy odległość między lekką cząstką a jądrem atomowym dąży do zera (np. orbitale typu s w atomie wodoru). Równanie powyższe wiąże wartość ostrza (lewa strona równania) z koalescencją elektron-pozyton (ang. *electron-positron coalescence*) – wielkością opisującą możliwość znalezienia dwóch cząstek w jednym punkcie (prawa strona równania).

$$EPC = \langle \Psi \left| \sum_{\mu=1}^N \sum_{\bar{\mu}=1}^{\bar{N}} \delta(\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\bar{\mu}}) \right| \Psi \rangle \quad (97)$$

Z drugiej strony, powinna istnieć zależność pomiędzy wartością ostrza a energią korelacji, ponieważ zależy ona przede wszystkim od zachowania się funkcji falowej na niewiel-

kich odległościach międzycząstkowych (należy się spodziewać największych różnic między funkcją SCF a dokładną). Wobec tego należy oczekiwać zależności pomiędzy koalescencją a energią korelacji. Nawet jeżeli nie jesteśmy w stanie podać analitycznej formuły wiążącej te wielkości, należy spodziewać się wzrostu koalescencji ze wzrostem energii korelacji. Ponieważ koalescencja niezwykle wolno zbiega do wartości dokładnej ze wzrostem rozmiaru bazy funkcyjnej w obliczeniach SCF/CI, nasuwa się pomysł wykorzystania energii korelacji (która jest znacznie łatwiejsza do obliczenia) do oszacowania EPC. W przypadku układów wieloelektronowych pojawia się problem pojęciowy - do obliczenia EPC byłaby potrzebna “energia korelacji elektron-pozyton”. W dokładnym ujęciu wielkość taka nie ma sensu, ponieważ energia korelacji nie jest prostą sumą przyczynków pochodzących od oddziaływań elektron-elektron, pozyton-pozyton i elektron-pozyton. Składają się na nią także udziały wielociałowe. Możliwym rozwiązaniem jest wykonanie trzech obliczeń - ze wszystkimi wzbudzeniami (1), wyłącznie ze wzbudzeniami elektronowymi (2) i wyłącznie ze wzbudzeniami pozytonowymi (3). Przybliżoną wartością energii korelacji elektron-pozyton byłaby różnica energii korelacji z (1) i sumy energii korelacji z (2) i (3).

Zagadnienie to jest dyskutowane, ponieważ uśredniona po spinach stała szybkości anihilacji dwufotonowej  $\Gamma$  pary elektron-pozyton jest związana z koalescencją elektron-pozyton równaniem [4]

$$\Gamma = \pi r_0^2 c EPC, \quad (98)$$

gdzie  $r_0$  jest klasycznym promieniem elektronu (związanym poprzez stałą struktury subtelnej  $\alpha$  z promieniem Bohra  $a_0$ ) relacją

$$r_0 = \alpha^2 a_0. \quad (99)$$

Znalezienie zależności pomiędzy energią korelacji elektron-pozytron a koalescencją (o ile taka zależność w ogóle istnieje) pozwoliłoby prawdopodobnie na uproszczenie obliczeń stałej szybkości anihilacji.

## 4 Oprogramowanie

Wyniki prac nad adaptacją formalizmów wybranych metod chemii kwantowej do badania układów zawierających pozytony zostały wykorzystane do napisania lub modyfikacji istniejących programów komputerowych.

- Program UPMIKRO

Jeszcze przed rozpoczęciem pracy doktorskiej [74] rozpoczęto prace nad przystosowaniem programu MICROMOL [76] służącego do obliczeń *ab initio* w gaussowskiej bazie funkcyjnej. Zaowocowało to implementacją spinowo nieograniczonego wariantu metody pola samouzgodnionego (opisanego w rozdziale 3.1). W ramach pracy doktorskiej do programu tego dodano obliczanie całek koalescencji elektron-pozyton oraz samej koalescencji jako wartości oczekiwanej odpowiedniego operatora. Ponadto umożliwiono rozdział elektronowej od pozytonowej bazy funkcyjnej oraz (dzięki zmianie schematu kodowania indeksów całek dwucząstkowych) zwiększono maksymalny rozmiar bazy funkcyjnej ze 127 do 255 orbitali.

W programie UPMIKRO wprowadzono (na początku wyłącznie w celu optymalizacji wykładników funkcji gaussowskich, potem również zmiennych opisujących geometrię układu) dodatkową wartość zmiennej tekstowej RUNTYP definiowaną poleceniem RUNTYP EXPONENT co powoduje wczytanie zmiennych zdefiniowanych po słowie kluczowym VARIABLES z pliku BASIS.SET tworzonego przez program do optymalizacji parametrów nieliniowych OPTPOW. Zmienne te mogą być wykorzystane jako wartości parametrów geometrycznych i wykładników prymitywnych funkcji gaussowskich.

- Program KORELP

Program ten służy do obliczania energii korelacji w układach zawierających pozytony metodami superpozycji konfiguracji i rachunku zaburzeń Møllera-Plesseta drugiego rzędu. Program ten korzysta z wyników obliczeń programu UPMIKRO (całki jedno- i dwucząstkowe, orbitale molekularne, energie orbitalne). Przeważająca część kodu została napisana samodzielnie, wykorzystane zostały jednak (po niewielkich modyfikacjach) podprogramy diagonalizacji dużych macierzy metodą Davidsona [77], niektóre podprogramy wejścia-wyjścia z programu MICROMOL oraz napisany wcześniej w Zakładzie Chemii Kwantowej przez prof. Chojnackiego podprogram obliczania elementów macierzowych hamiltonianu.

W programie do konstruowania funkcji własnych kwadratu spinu elektronowego i pozytonowego zastosowano formalizm funkcji związanych [78], co umożliwiło wykorzystanie wspomnianego wcześniej podprogramu obliczania elementów macierzowych hamiltonianu. W podprogramie tym wykorzystywany jest algorytm projekcji i redukcji [79]. Nieortogonalności funkcji związanych, należących do tego samego zbioru kanonicznego pozbyto się transformując wszystkie współczynniki rozwinięcia całek do bazy ortogonalizowanych funkcji związanych.

Ze względu na bardzo szybko rosnący, wraz ze wzrostem liczby orbitali oraz krotności uwzględnianych wzbudzeń, rozmiar macierzy hamiltonianu zastosowano schemat obliczeń, w którym elementy macierzowe nie są przechowywane na dysku, lecz obliczane w każdej iteracji procesu wyznaczania wartości i funkcji własnych (tzw. *direct CI*). Pozwoliło to na uwzględnianie w obliczeniach znacznie większej liczby konfi-

guracji. (w wariacie z przechowywaniem niezerowych elementów macierzowych w pliku była ona ograniczona do około 10 tysięcy przy wykorzystaniu dysku o pojemności 1 GB). Pomimo to, w celu uzyskania zadowalającej szybkości obliczeń, należy w przyszłości dokonać optymalizacji kodu. Być może opłacalna byłaby zmiana algorytmu wykorzystującego funkcje związane na algorytm korzystający z własności grup unitarnych lub grup symetrycznych.

Program KORELP w obecnej postaci umożliwia obliczanie energii korelacji oraz koalescencji elektron-pozyton. Całki koalescencji są transformowane do bazy orbitali molekularnych, podobnie jak całki oddziaływania elektrostatycznego zaś wartość oczekiwana operatora jest obliczana za pomocą tych samych podprogramów, które są stosowane do wyznaczania wektorów i wartości własnych macierzy operatora energii.

Jeżeli zmienna RUNTYP w poprzedzającym wywołanie programu KORELP przebiegu programu MICROMOL miała wartość EXPONENT, to końcowa wartość energii jest zapisywana w pliku ENERGY.DAT, co umożliwia współpracę z programem OPTPOW (możliwa jest optymalizacja parametrów nieliniowych).

- Program ATOMEF

Program ten stanowi implementację metody funkcji skorelowanych z gaussowskim czynnikiem korelacji opisanej w rozdziale 3.3 i umożliwia obliczanie energii i koalescencji elektron-pozyton. Możliwości tego programu zostały w zasadzie wyczerpane – został on zresztą napisany specjalnie do zbadania pewnej wąskiej klasy modelowych układów. W przyszłości natomiast rozszerzenie wykorzystanej w nim metody

do układów wielocentrowych i wielocząstkowych umożliwiłoby wykonywanie obliczeń znacznie dokładniejszych niż jest to możliwe w ramach metody superpozycji konfiguracji.

- Programy wykorzystujące model elektrostatyczny

Programem nie przeznaczonym do badania układów zawierających pozytony był ELSTAT opisany w pracy [80]. Program ten służył do obliczania wartości punktowych momentów rozkładu gęstości elektronowej dowolnego rzędu oraz multipolowej części oddziaływań elektrostatycznych. Zastosowane w nim przybliżenie zamrożonego fragmentu cząsteczki pozwoliło poprawić zbieżność wielocentrowego rozwinięcia multipolowego, umożliwiając badania oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych [72]. Doświadczenia zdobyte przy pracy nad nim pozwoliły na opracowanie programu MULT pozwalającego na dopasowanie do oryginalnej gęstości elektronowej cząsteczki, opisujących ją w sposób przybliżony, funkcji gaussowskich (tylko dla  $s=0$  we wzorze (95)). Metoda postępowania opisana została w rozdziale 3.4. Produktem “ubocznym” jest również wielocentrowe rozwinięcie momentów rozkładu gęstości elektronowej. Obliczone funkcje aproksymujące gęstość elektronową mogą być wykorzystane przez program DNSINT, który rozwiązuje w sposób przybliżony jednocząstkowe równanie Schrodingera dla pozytonu w potencjale elektrostatycznym (metodą liniowej kombinacji funkcji gaussowskich typu  $1s$ ). Program ten jest obecnie na początkowym etapie rozwoju i pozwala wyłącznie na wczytanie i ustawienie w przestrzeni pewnej ilości cząsteczek (i związanych z nimi funkcji gęstości), wczytanie centrów i wykładników funkcji bazy opisujących pozyton, obliczanie energii pozy-

tonu (jako wartości własnej macierzy odpowiedniego operatora jednopozytonowego) i energii wzajemnego oddziaływania elektrostatycznego wprowadzonych cząsteczek oraz obliczanie potencjału elektrostatycznego w zadanych punktach. Do obliczania całek oddziaływania elektrostatycznego wykorzystano zmodyfikowane procedury z programu MICROMOL.

- Program do optymalizacji nieliniowej OPTPOW

Znaczna część obliczeń wiązała się z koniecznością optymalizacji parametrów nieliniowych (wykładniki i centra funkcji bazy). Opracowano w tym celu oddzielny program OPTPOW służący do optymalizacji metodą Powella. Zaprojektowano go w nietypowy sposób, tak by mógł współpracować z innymi programami, bez konieczności włączania do nich jego kodu. Proces optymalizacji jest sterowany przez skrypt (napisany w dowolnym języku obsługującym sprawdzanie warunków i pętle lub skoki, np. powłok sh lub csh w systemie UNIX albo interpretera poleceń command.com w systemie DOS) zaś sygnałem, czy proces optymalizacji dobiegł końca, czy też należy go kontynuować, jest obecność pliku STATUS.OPT. Program czyta z niego na początku liczbę i wartości początkowe optymalizowanych parametrów oraz warunki zbieżności, w trakcie obliczeń zapisuje do niego etap, na którym przerywa działanie zaś po osiągnięciu zbieżności kasuje go. W pojedynczym przebiegu obliczane są i zapisywane w pliku BASIS.SET wartości optymalizowanych parametrów. Zadaniem programu obliczającego wartość energii (albo innej minimalizowanej wielkości), jest odczytanie tych parametrów i zapisanie wyniku w pliku ENERGY.DAT.

## 5 Wyniki dla pozytonu związanego z atomami jedno- i dwuelektronowymi

Z obliczeń przeprowadzonych różnymi metodami dla wodoru pozytonium (PsH) [37, 38, 54, 41, 42] wiadomo, że funkcja falowa SCF opisuje ten układ źle (energia obliczona tą metodą jest wyższa od sumy energii atomu wodoru i pozytonium, co znaczy, że układ taki powinien ulec samoczynnej dysocjacji) zaś rozwinięcie CI zbiega się ze wzrostem rozmiaru bazy orbitalnej do dokładnej funkcji falowej znacznie wolniej niż w przypadku układów zawierających wyłącznie elektrony. Przyczyną tego jest duże znaczenie ostrza elektron-pozyton, które nie może zostać poprawnie opisane za pomocą funkcji opartych na modelu cząstek niezależnych.

W celu dokonania systematycznego porównania energii oraz koalescencji elektron-pozyton (EPC), otrzymanych metodami dokładnymi z wynikami metod SCF i CI, a także zbadania zbieżności rozwinięcia CI, wielkości te obliczono dla kompleksów atomów jedno- i dwuelektronowych o zmiennych ładunkach jąder atomowych. Pozwoliło to na sterowanie charakterem pozytonowej części funkcji falowej (mniejsze lub większe rozmycie gęstości pozytonowej) oraz energią wiązania pozytonu.

Dla atomów jednoelektronowych wykonano także obliczenia metodą funkcji skorelowanych (z gaussowskim czynnikiem korelacji). Ponieważ nie było dotąd możliwe wykonanie analogicznych obliczeń dla atomów dwuelektronowych, porównanie z wynikami dokładnymi zostało dokonane tylko dla wodoru pozytonium. W pozostałych przypadkach można było jedynie obserwować zbieżność rozwinięcia CI przez porównanie wyników otrzymanych w bazie funkcji typu s i p z wynikami otrzymanymi w bazie rozszerzonej o orbitale

typu d.

## 5.1 Pozyton związany z atomami jednoelektronowymi

Pierwszym krokiem w obliczeniach była optymalizacja wykładników orbitali, do której zastosowano metodę Powella. Początkowo na poziomie SCF optymalizowano wykładniki funkcji typu s, następnie dodawano cztery powłoki typu p i optymalizowano wykładniki funkcji typu p na poziomie pełnego CI. Do tak otrzymanej bazy (oznaczanej dalej jako 8s4p) dodawane były jeszcze dwie powłoki typu d, lecz optymalizacja wykładników była tu ograniczona do energii CI w bazie, w której przestrzenie elektronowa i pozytonowa złożone były z konfiguracji stanu podstawowego oraz wzbudzeń pojedynczych. Dodanie powłoki typu d złożonej z 6 kartezyjańskich funkcji Gaussa jest równoznaczne z dodaniem jednej funkcji o symetrii sferycznej, wobec czego finalna baza funkcyjna nie jest oznaczana 8s4p2d, lecz 10s4p2d.

W obliczeniach metodą funkcji skorelowanych baza funkcyjna była budowana z pięciu funkcji elektronowych, pięciu funkcji pozytonowych i pięciu czynników korelacji (o symetrii sferycznej) we wszystkich możliwych kombinacjach, co dawało 200 funkcji bazy. Wszystkie wykładniki były optymalizowane. Wyniki otrzymane tą metodą (tablica 1) zostały przyjęte jako punkt odniesienia, gdyż były one znacznie lepsze niż w metodzie CI, pomimo że gaussowskie czynniki korelacji nie opisują ostrza prawidłowo. Testowe obliczenia dla pozytonium prowadziły do energii -0.24990 a.u. (wartość dokładna -0.25 a.u.) i koalescencji 0.035940 (dokładna 0.03978, błąd ok. 10%). Dla jąder atomowych o ładunkach mniejszych od 0.5 a.u. występowały problemy ze zbieżnością procesu optymalizacji. Najmniejszy wykładnik elektronowy (optymalizowany w pierwszej kolejności) dążył do

Tablica 1: Energie (E), powinowactwa pozytonowe (PA) i koalescencje elektron-pozyton (EPC) dla pozytonu związanego z atomami jednoelektronowymi ( $Z=0.5 - 0.9$ ) i z atomem dwuelektronowym ( $Z=1.0$ ) – wyniki (w jednostkach atomowych) otrzymane metodą funkcji skorelowanych

| Z    | E        | EPC     | $E_{corr}$ | PA      |
|------|----------|---------|------------|---------|
| 0.5  | -0.25329 | 0.03110 | -0.06784   | 0.12829 |
| 0.6  | -0.26887 | 0.02346 | -0.04470   | 0.08888 |
| 0.7  | -0.29906 | 0.01539 | -0.02574   | 0.05408 |
| 0.8  | -0.34581 | 0.00772 | -0.01144   | 0.02584 |
| 0.9  | -0.41139 | 0.00180 | -0.00228   | 0.00643 |
| 1.0* | -0.7889  | 0.0462  | -0.1220    | -0.0861 |

\* PsH – praca [42]

zera zaś całkowita energia była wciąż wyższa od energii Ps (odpowiadałoby to samorzutnej dysocjacji). W związku z tym podano wyniki obliczeń SCF i CI tylko dla ładunków jąder od 0.5 do 0.9 a.u. (tablica 2). Energię korelacji w metodzie funkcji skorelowanych obliczano jako różnicę energii otrzymanej tą metodą i energii SCF w bazie 10s4p2d.

W miarę zwiększania ładunku jądra atomowego można zaobserwować następujące prawidłowości, mające związek ze wzrostem znaczenia oddziaływania z dodatnio naładowanym jądrem, co z jednej strony powoduje skupienie gęstości elektronowej w jego pobliżu, z drugiej zaś rozmycie gęstości pozytonowej:

- zmniejszenie bezwzględnej wartości energii korelacji połączony ze spadkiem jej udziału w energii całkowitej (od ponad 26% dla  $Z = 0.5$  do niespełna 1% dla  $Z = 0.9$ );
- zmniejszenie powinowactwa pozytonowego;
- niewielka poprawa w reprodukcji energii korelacji metodą CI (z 38.49% do 48.68% w bazie sp i z 55.34% do 71.93% w bazie spd);

Tablica 2: Energie (E), powinowactwa pozytonowe (PA) i koalescencje elektron-pozyton (EPC) dla pozytonu związanego z atomami jednoelektronowymi – wyniki SCF i CI (w jednostkach atomowych)

| Z            | $E_{SCF}$ | $EPC_{SCF}$ | $PA_{SCF}$ | $E_{CI}$ | $E_{corr}$ | $EPC_{CI}$ | $PA_{CI}$ | $\%E_{corr}$ | $E_{MP2}$ | $\Delta E_{MP2}$ |
|--------------|-----------|-------------|------------|----------|------------|------------|-----------|--------------|-----------|------------------|
| baza 8s4p    |           |             |            |          |            |            |           |              |           |                  |
| 0.5          | -0.18546  | 0.00102     | 0.06046    | -0.21157 | -0.02611   | 0.00446    | 0.08658   | 38.49        | -0.19456  | -0.00910         |
| 0.6          | -0.22417  | 0.00079     | 0.04418    | -0.24257 | -0.01840   | 0.00358    | 0.06258   | 41.16        | -0.23073  | -0.00656         |
| 0.7          | -0.27331  | 0.00052     | 0.02833    | -0.28448 | -0.01116   | 0.00247    | 0.03950   | 43.36        | -0.27738  | -0.00401         |
| 0.8          | -0.33437  | 0.00025     | 0.01440    | -0.33951 | -0.00514   | 0.00126    | 0.01954   | 44.93        | -0.33628  | -0.00191         |
| 0.9          | -0.40911  | 0.00005     | 0.00415    | -0.41022 | -0.00111   | 0.00027    | 0.00526   | 48.68        | -0.40954  | -0.00044         |
| baza 10s4p2d |           |             |            |          |            |            |           |              |           |                  |
| 0.5          | -0.18546  | 0.00102     | 0.06046    | -0.22300 | -0.03754   | 0.00659    | 0.09800   | 55.34        | -0.19597  | -0.01051         |
| 0.6          | -0.22417  | 0.00079     | 0.04418    | -0.25058 | -0.02641   | 0.00550    | 0.07059   | 59.08        | -0.23173  | -0.00756         |
| 0.7          | -0.27332  | 0.00052     | 0.02834    | -0.28930 | -0.01598   | 0.00391    | 0.04432   | 62.08        | -0.27799  | -0.00467         |
| 0.8          | -0.33437  | 0.00025     | 0.01440    | -0.34174 | -0.00737   | 0.00206    | 0.02177   | 64.42        | -0.33656  | -0.00218         |
| 0.9          | -0.40911  | 0.00006     | 0.00415    | -0.41076 | -0.00164   | 0.00049    | 0.00580   | 71.93        | -0.40961  | -0.00050         |

- niezwykle wolna zbieżność koalescencji elektron-pozyton w metodach opartych wyłącznie o jednocząstkowe orbitale (nawet w przypadku, gdy energia korelacji wnosi niewielki wkład do energii całkowitej).

Należy zauważyć, że pomimo spadku bezwzględnej wartości energii korelacji, jej udział w powinowactwie pozytonowym atomu jest wciąż duży (od ponad 50% dla  $Z=0.5$  do ok. 35% dla  $Z=0.9$ ), w związku z czym duże błędy energii korelacji będą zawsze pociągały za sobą błędy w energii wiązania pozytonu. Zbieżność rozwinięcia CI pozostawia zaś wiele do życzenia - w bazie sp nie udaje się otrzymać nawet połowy energii korelacji, dodanie funkcji typu d zmienia wynik o ponad 40%, przy czym jest on wciąż daleki od dokładnego.

## 5.2 Pozyton związany z atomami dwuelektronowymi

Wyniki literaturowe mogące służyć jako punkt odniesienia, otrzymane metodami funk-

cji skorelowanych [41, 38, 42] oraz CI [54], są dostępne wyłącznie dla wodoru pozytonium (PsH). Energia CI otrzymana w bazie 10s4p2d jest nieco lepsza niż opublikowana przez Ludwiga i Parra [54], pomimo że w ich pracy do bazy funkcyjnej włączono funkcje typu f. Stało się tak prawdopodobnie ze względu na większą elastyczność bazy użytej w niniejszej pracy. Pomimo to, wyniki są odległe od wartości dokładnych, za które przyjęto wartości zamieszczone w publikacji Ho [42].

Poza całkowitą energią korelacji, oszacowano wkłady do niej pochodzące od oddziaływań elektron-elektron ( $E_{corr}^{ee}$ ) i elektron-pozyton ( $E_{corr}^{ep}$ ). Wykonano w tym celu obliczenia CI w bazie złożonej tylko ze stanu podstawowego i wzbudzeń elektronowych, przyjmując otrzymaną energię korelacji jako przybliżony udział oddziaływań elektron-elektron zaś udział oddziaływań elektron-pozyton oszacowano jako różnicę całkowitej energii korelacji i przybliżonej energii korelacji elektron-elektron. Dodatkowo, obliczono energię korelacji w bazie ograniczonej do wzbudzeń podwójnych ( $E_{corr}^{SD}$ ). Wyniki zebrano w tablicy 3. Jak widać, w przypadku niewielkich układów zawierających pozyton, większa część energii korelacji, możliwej do uzyskania w danej bazie orbitalnej, może zostać obliczona przy uwzględnieniu w bazie konfiguracyjnej wzbudzeń rzędu nie wyższego niż dwa – dla układu zawierającego tylko trzy lekkie cząstki nieprawidłowa zależność rozmiarowa ograniczonej metody CI nie ma większego znaczenia.

Wartości koalescencji elektron-pozyton są nieco lepsze, niż w przypadku atomów jednoelektronowych (obliczenia CI dla PsH w bazie 10s4p2d dają ok. 40% wartości dokładnej), lecz nadal nie można ich uznać za wiarygodne. Podobnie, nieco lepsza wydaje się być zbieżność energii korelacji elektron-pozyton - dodanie funkcji typu d zmienia wprawdzie wynik o ok. 35%, lecz obliczenia w bazie spd dają ok. 70% wartości oszacowanej dla wo-

Tablica 3: Energie (E), powinowactwa pozytonowe (PA) i koalescencje elektron-pozyton (EPC) dla pozytonu związanego z atomami dwuelektronowymi – wyniki SCF i CI (w jednostkach atomowych)

| Z            | $E_{SCF}$ | $EPC_{SCF}$ | $E_{CI}$ | $E_{corr}$ | $EPC_{CI}$ | $E_{corr}^{(el)}$ | $E_{corr}^{(ep)}$ | $E_{corr}^{(CISD)}$ |
|--------------|-----------|-------------|----------|------------|------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| baza 8s4p    |           |             |          |            |            |                   |                   |                     |
| 1.0          | -0.6669   | 0.0059      | -0.7465  | -0.0796    | 0.0153     | -0.0350           | -0.0447           | -0.0761             |
| 1.1          | -0.7966   | 0.0058      | -0.8719  | -0.0752    | 0.0150     | -0.0357           | -0.0395           | -0.0719             |
| 1.2          | -0.9436   | 0.0055      | -1.0138  | -0.0702    | 0.0143     | -0.0364           | -0.0338           | -0.0672             |
| 1.3          | -1.1088   | 0.0050      | -1.1734  | -0.0646    | 0.0130     | -0.0369           | -0.0278           | -0.0621             |
| 1.4          | -1.2931   | 0.0042      | -1.3520  | -0.0590    | 0.0111     | -0.0373           | -0.0217           | -0.0569             |
| 1.5          | -1.4975   | 0.0033      | -1.5498  | -0.0523    | 0.0091     | -0.0376           | -0.0147           | -0.0509             |
| 1.6          | -1.7230   | 0.0023      | -1.7713  | -0.0483    | 0.0063     | -0.0378           | -0.0105           | -0.0472             |
| 1.7          | -1.9708   | 0.0014      | -2.0147  | -0.0440    | 0.0038     | -0.0380           | -0.0060           | -0.0433             |
| 1.8          | -2.2419   | 0.0006      | -2.2826  | -0.0406    | 0.0016     | -0.0381           | -0.0025           | -0.0403             |
| 1.9          | -2.5381   | 0.0001      | -2.5770  | -0.0389    | 0.0003     | -0.0385           | -0.0004           | -0.0388             |
| baza 10s4p2d |           |             |          |            |            |                   |                   |                     |
| 1.0          | -0.6669   | 0.0059      | -0.7637  | -0.0968    | 0.0197     | -0.0359           | -0.0609           | -0.0911             |
| 1.1          | -0.7966   | 0.0058      | -0.8868  | -0.0901    | 0.0194     | -0.0367           | -0.0535           | -0.0849             |
| 1.2          | -0.9436   | 0.0055      | -1.0264  | -0.0828    | 0.0186     | -0.0373           | -0.0455           | -0.0781             |
| 1.3          | -1.1088   | 0.0050      | -1.1837  | -0.0750    | 0.0169     | -0.0378           | -0.0371           | -0.0710             |
| 1.4          | -1.2931   | 0.0042      | -1.3602  | -0.0671    | 0.0147     | -0.0383           | -0.0288           | -0.0639             |
| 1.5          | -1.4975   | 0.0033      | -1.5559  | -0.0584    | 0.0121     | -0.0387           | -0.0197           | -0.0562             |
| 1.6          | -1.7230   | 0.0023      | -1.7756  | -0.0526    | 0.0084     | -0.0387           | -0.0139           | -0.0508             |
| 1.7          | -1.9708   | 0.0014      | -2.0175  | -0.0467    | 0.0051     | -0.0388           | -0.0079           | -0.0456             |
| 1.8          | -2.2420   | 0.0006      | -2.2838  | -0.0418    | 0.0021     | -0.0385           | -0.0033           | -0.0412             |
| 1.9          | -2.5382   | 0.0001      | -2.5775  | -0.0393    | 0.0004     | -0.0387           | -0.0006           | -0.0392             |

dorku pozytonium, a jest to przypadek, w którym należałoby oczekiwać najgorszego w tej serii rezultatu.

### 5.3 Dyskusja

W obu seriach układów wartość wkładu oddziaływań elektron-pozyton do energii ko-relacji maleje wraz ze wzrostem ładunku jądra atomowego. Jego procentowy udział w energii całkowitej zmienia się w szerokich granicach, lecz udział w powinowactwie pozy-

tonowym jest ważny zarówno w przypadku słabiej jak i mocniej związanego pozytonu. Stopień odtworzenia energii korelacji w obliczeniach CI zmienia się w niewiele – dla atomów jednoelektronowych wynosi 38–48% w bazie 8s4p i 55–72% w bazie 10s4p2d. Nie jest to dobry wynik, zwłaszcza jeżeli weźmiemy pod uwagę, że w obliczeniach dla układu zawierającego tylko dwie lekkie cząstki posłużono się stosunkowo dużą, optymalizowaną bazą funkcyjną. Dla porównania, w bazie 10s4p2d otrzymuje się energię jonu  $H^-$  równą  $-0.526865$  a.u. (wartość dokładna wynosi  $-0.527751$  a.u. [81]), co oznacza, że uzyskane zostało ponad 95% energii korelacji. Stopień odtworzenia energii korelacji elektron-pozyton w kompleksach pozytonu z atomami dwuelektronowymi jest nieco lepszy (ok. 70% dla  $PsH$  w bazie 10s4p2d, prawdopodobnie ponad 70% w pozostałych przypadkach). Wyniki te wskazują, że w celu otrzymania dobrej wartości energii korelacji (90% i więcej) konieczne jest uwzględnienie w bazie funkcji odpowiadających wyższym orbitalnym liczbom kwantowym, lecz możliwy jest jakościowo poprawny opis efektów zależnych od energii (np. stabilność kompleksu). W przeciwieństwie do tego, obliczenia koalescencji elektron-pozyton (i stałych szybkości anihilacji) nie roszą nadziei na otrzymanie wiarygodnych wyników, zwłaszcza w przypadku kompleksów pozytonu z molekułami wieloelektronowymi, dla których wykonanie obliczeń metodą funkcji skorelowanych nie będzie łatwe.

Interesujące jest porównanie układów o tych samych sumarycznych ładunkach z zamkniętymi i otwartymi powłokami elektronowymi. Widoczne jest większe znaczenie korelacji elektron-pozyton w przypadku atomów jednoelektronowych (duplety elektronowe). Wiąże się to prawdopodobnie z silniejszym ekranowaniem dodatnio naładowanego jądra przez dwa elektrony opisywane takim samym orbitalem, dzięki czemu funkcja falowa SCF opisuje układ lepiej niż w przypadku jednego elektronu. W układach jednoelektronowych

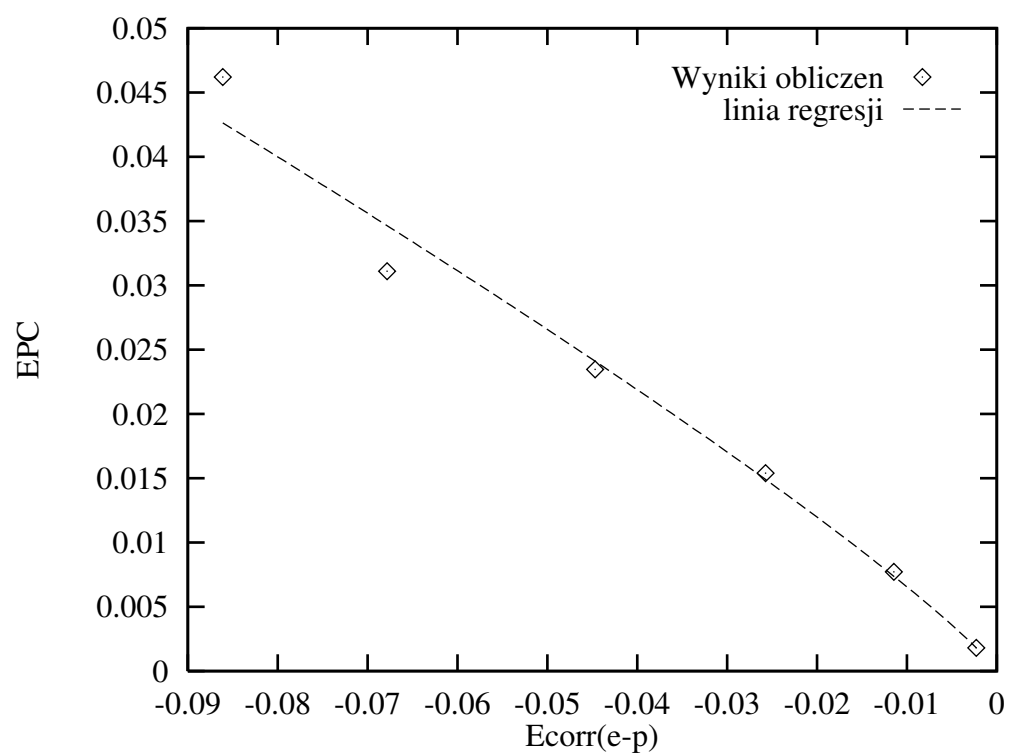
pozyton znajdując się daleko od elektronu, w szczególności “po drugiej stronie” jądra atomowego doświadczałby odpychającego potencjału elektrostatycznego jądra.

Ponieważ zbieżność energii jest pomimo wszystko lepsza, niż zbieżność koalescencji elektron - pozyton, można zaproponować przybliżenie koalescencji oparte na równaniu ostrza i przewidywanej zależności EPC od energii korelacji elektron-pozyton. Zależność, do wykreślenia której użyto wartości uzyskanych w obliczeniach metodą funkcji skorelowanych dla atomów jednoelektronowych i literaturowych wartości dla PsH (rys. 1), można przybliżyć równaniem

$$EPC \approx 0.36(-E_{corr}^{(ep)})^{0.87}, \quad (100)$$

którego parametry uzyskano na drodze regresji liniowej w skali podwójnie logarytmicznej.

Równanie to nie daje oczywiście dokładnych wartości koalescencji, lecz mogłoby być użyteczne w oszacowywaniu EPC w układach wieloelektronowych zawierających pozyton.



Rysunek 1: Zależność koalescencji elektron-pozyton od energii korelacji elektron-pozyton

## 6 Kompleksy wodoru litu z pozytonem, pozytonium i pozytonium zredukowanym

Układy złożone z cząsteczek i pozytonu były badane teoretycznie metodami półempirycznymi [61] oraz metodą *ab initio* SCF [56]. Obliczano energie, powinowactwa pozytonowe oraz rozkład przestrzenny gęstości prawdopodobieństwa napotkania pozytonu. W artykule Kurtza i Jordana [56] rozważano możliwość wiązania pozytonu przez różne klasy cząsteczek - polarne, o dużych momentach kwadrupolowych i dużych polaryzowalnościach, przy czym w oparciu o obliczenia SCF pozytywna odpowiedź na to pytanie mogła zostać udzielona tylko dla tych pierwszych.

W wymienionych obliczeniach nie uwzględniano energii korelacji, lecz zdaniem autorów większa od powinowactwa pozytonowego wartość powinowactwa elektronowego oraz bardziej rozmyta, w porównaniu z dodatkowym orbitalem elektronowym w anionie molekularnym, charakter orbitalu pozytonowego, świadczą o tym, że wkład energii korelacji do powinowactwa pozytonowego powinien być nieco mniejszy niż do powinowactwa elektronowego. Z drugiej strony – jak pokazano w poprzednim rozdziale – energia korelacji w układach zawierających pozyton może zmieniać się w szerokich granicach i decydować nawet o stabilności rozważanego układu. Charakter funkcji falowej (duże znaczenie ostrza elektron-pozyton) sugeruje większe znaczenie energii korelacji niż w anionach molekularnych, przy podobnym charakterze rozkładu gęstości prawdopodobieństwa napotkania dodatkowej cząstki.

W pracy cytowanej na wstępie tego rozdziału zbadano możliwość przyłączenia elektronu do dodatnio naładowanego kompleksu (albo przyłączenia pozytonium do obojętnej

cząsteczki) i utworzenia nowego układu o być może zupełnie innych właściwościach. Jego stabilność nie powinna budzić wątpliwości, byłby on bowiem w najgorszym razie wiązany przez oddziaływania indukcyjne, dzięki bardzo dużej polaryzowalności pozytonium [63]. Niestety, obliczenia SCF przeprowadzone dla kompleksu molekuly z pozytonium nie pozwalają jednoznacznie rozstrzygnąć tego zagadnienia. Wyniki są różne, w zależności od tego, czy w wyrażeniu opisującym powinowactwo pozytonium (103) użyta została wartość energii pozytonium z obliczeń SCF (-0.108 a.u., wtedy cząsteczka jest w stanie związać pozytonium), czy dokładna (-0.25 a.u., cząsteczka nie wiąże pozytonium). Opis pozytonium na poziomie SCF jest jednakże bardzo zły (nie daje nawet połowy całkowitej energii) zaś zmienność udziału energii korelacji w układach z pozytonem – bardzo duża. Trudno zatem liczyć na otrzymanie wiarygodnego wyniku energii wiązania pozytonium bez uwzględnienia energii korelacji w związkach typu XPs, gdzie X jest obojętną cząsteczką lub atomem.

Jako przedmiot obliczeń została wybrana cząsteczka wodoru litu. Jest to najprostszą polarna molekula będąca w stanie związać pozyton. Zbadane zostały jej kompleksy z pozytonem ( $e^+LiH$ ), pozytonium ( $LiHPs$ ) oraz pozytonium zredukowanym ( $LiHPs^-$ ) - trwałym układem złożonym z dwóch elektronów i pozytonu, o energii -0.262 a.u.[25]. Ponadto, wykonano obliczenia dla obojętnej cząsteczki  $LiH$ , kationu  $LiH^+$  oraz anionu  $LiH^-$ . Nie wzięto pod uwagę możliwości zmiany długości wiązania  $Li-H$  w wyniku wiązania kolejnych cząstek. Odległość między atomami litu i wodoru była równa we wszystkich przypadkach 3.015 a.u.

Standardową skontraktowaną bazę gaussowską 6-311G\*\* uzupełniono dodatkowymi funkcjami polaryzacyjnymi i dyfuzyjnymi oraz funkcjami centrowanymi poza atomami, na osi cząsteczki. Położenia tych centrów oraz wykładniki wszystkich funkcji dodatko-

Tablica 4: Energie LiH, LiH<sup>-</sup>, e<sup>+</sup>LiH, LiHPs i LiHPs<sup>-</sup> w jednostkach atomowych

|                                  | LiH <sup>+</sup> | LiH      | LiH <sup>-*</sup> | e <sup>+</sup> LiH | LiHPs <sup>*</sup> | LiHPs <sup>-</sup> |
|----------------------------------|------------------|----------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| E <sub>SCF</sub>                 | -7.72913         | -7.98628 | -7.99539          | -7.99211           | -8.10735           | -8.10812           |
| E <sub>CI</sub>                  | -7.74622         | -8.03830 | -8.04909          | -8.05530           | -8.20495           | -8.23207           |
| E <sub>CORR</sub>                | -0.01709         | -0.05202 | -0.05370          | -0.06319           | -0.09760           | -0.12395           |
| EA <sub>SCF</sub>                | 0.25715          | 0.0911   | -                 | 0.11524            | 0.00077            | -                  |
| EA <sub>CI</sub>                 | 0.29208          | 0.01079  | -                 | 0.14965            | 0.02712            | -                  |
| PA <sub>SCF</sub>                | -                | 0.00583  | 0.11196           | -                  | -                  | -                  |
| PA <sub>CI</sub>                 | -                | 0.01700  | 0.15586           | -                  | -                  | -                  |
| PsA <sub>SCF</sub>               | 0.01298          | -0.12893 | -0.13727          | -                  | -                  | -                  |
| PsA <sub>CI</sub>                | 0.05908          | -0.08335 | -0.06702          | -                  | -                  | -                  |
| Ps <sup>-</sup> A <sub>SCF</sub> | -0.11622         | 0.14016  | -                 | -                  | -                  | -                  |
| Ps <sup>-</sup> A <sub>CI</sub>  | -0.19673         | 0.06823  | -                 | -                  | -                  | -                  |

\* - UHF; w obliczeniach CI wykorzystano orbitale  $\alpha$

wych były optymalizowane metodą Powella. W procesie optymalizacji minimalizowano energię otrzymaną w obliczeniach CI w bazie mieszanych wzbudzeń dwucząstkowych – jednoelektronowych i jednopozytonowych dla związków LiH z pozytonem, pozytonium i pozytonium zredukowanym. Dla każdego przypadku otrzymano inny zestaw funkcji dodatkowych. Ostateczną bazę funkcyjną skonstruowano łącząc je ze sobą. Jest ona złożona z 90 funkcji typu s, p i d. W bazie tej przeprowadzono obliczenia SCF i CI z uwzględnieniem wszystkich wzbudzeń pojedynczych i podwójnych.

Wartości odpowiednich powinowactw obliczano w następujący sposób:

- Powinowactwo elektronowe

$$EA(X) = -(E(X + e^-) - E(X)) \quad (101)$$

- Powinowactwo pozytonowe

$$PA(X) = -(E(X + e^+) - E(X)) \quad (102)$$

- Powinowactwo pozytonium

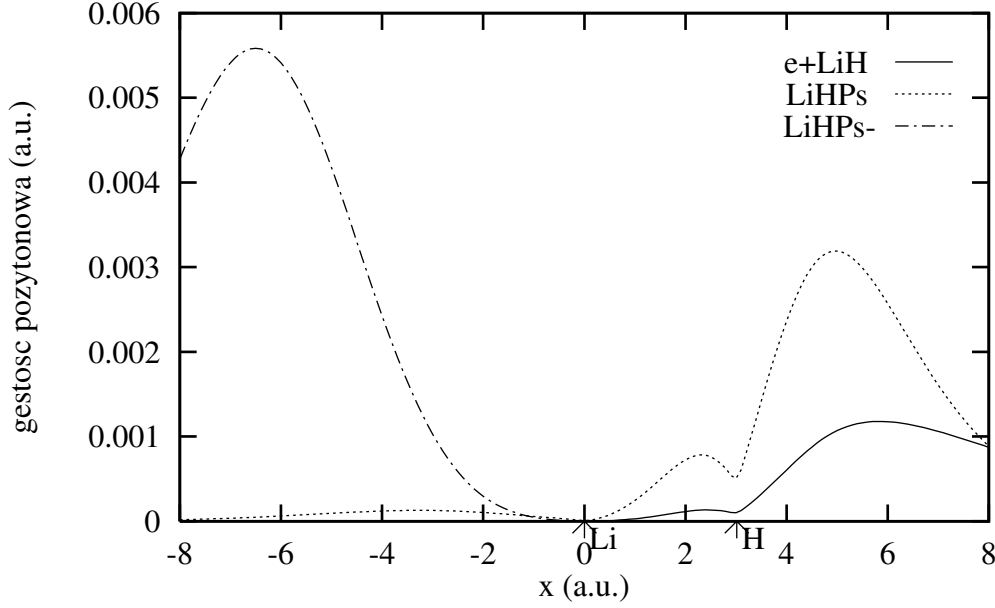
$$PsA(X) = -(E(X + e^+ + e^-) - E(X) - E(Ps)) \quad (103)$$

- Powinowactwo  $Ps^-$

$$Ps^-A(X) = -(E(X + e^+ + 2e^-) - E(X) - E(Ps^-)) \quad (104)$$

Jak widać z wyników zestawionych w tablicy 4, wkład energii korelacji do powinowactwa pozytonowego LiH jest większy niż do powinowactwa elektronowego, co pozostaje w sprzeczności z tezą wysuniętą w artykule [56]. Wartość powinowactwa pozytonowego, obliczonego z uwzględnieniem energii korelacji, jest trzykrotnie większa od wartości otrzymanej w obliczeniach metodą pola samouzgodnionego. Z całą pewnością można wykluczyć możliwość dysocjacji kompleksu  $e^+LiH$  na kation  $LiH^+$  i pozytonium.

Niestety, zaprezentowane tu obliczenia CI nie są w stanie rozstrzygnąć jednoznacznie zagadnienia trwałości LiHPs oraz  $LiHPs^-$  - pomimo zastosowania dużej, optymalizowanej bazy funkcyjnej, energie tych układów są większe od sumy energii LiH oraz odpowiednio Ps albo  $Ps^-$ , podczas gdy nie powinny być one wyższe niż odpowiednio -8.2883 i -8.3003 a.u. Należy podkreślić, że w funkcji falowej wzięto pod uwagę tylko konfiguracje pojedynczo i podwójnie wzbudzone zaś oddzielnego rozpatrzenia wymaga problem nieprawidłowej zależności rozmiarowej ograniczonego rozwinięcia CI (ang. *size consistency*), jednakże jest mało prawdopodobne, by wynikający stąd błąd dla układów zawierających 6 (LiHPs) i 7 ( $LiHPs^-$ ) lekkich cząstek miał przekroczyć 0.08 i 0.06 a.u. (por. tablica 3). Wyjścia z tej sytuacji są dwa – rozszerzenie bazy orbitalnej o funkcje odpowiadające wyższym orbitalnym liczbom kwantowym (i ewentualne wykonanie obliczeń CI w pełnym rozwinięciu konfiguracyjnym) lub adaptacja metody funkcji skorelowanych.



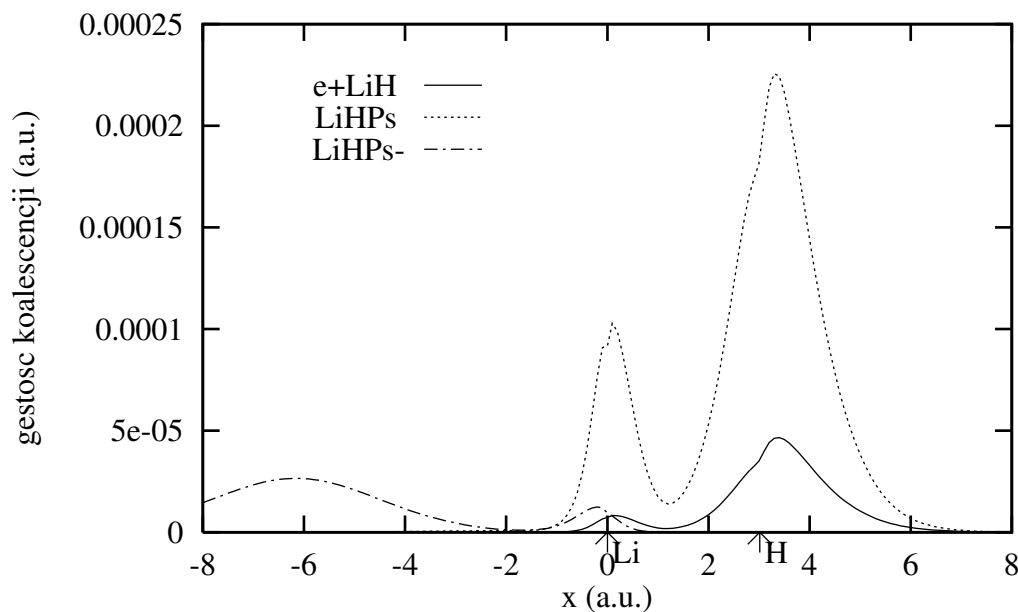
Rysunek 2: Rozkład gęstości prawdopodobieństwa napotkania pozytonu wzdłuż osi cząsteczki w  $e^+LiH$ ,  $LiHPs$  i  $LiHPs^-$

W celu jakościowego porównania trzech badanych tu układów zawierających pozyton, zamieszczono także wykresy rozkładów gęstości prawdopodobieństwa napotkania pozytonu (rys. 2) oraz gęstości koalescencji elektron - pozyton (rys. 3) wzdłuż osi cząsteczki  $LiH$  obliczone na poziomie SCF. Gęstość koalescencji  $\rho_{EPC}$  jest wielkością zdefiniowaną analogicznie do gęstości prawdopodobieństwa napotkania cząstki

$$\rho_{EPC} = \int \Psi \sum_{\mu=1}^N \sum_{\bar{\mu}=1}^{\bar{N}} \delta(\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\bar{\mu}}) \Psi dV_1 \dots dV_n d\bar{V}_1 d\bar{V}_{\bar{N}-1}. \quad (105)$$

Jej rozkład może być użyteczny przy lokalizacji w cząsteczce miejsc, w których anihilacja jest mniej lub bardziej prawdopodobna.

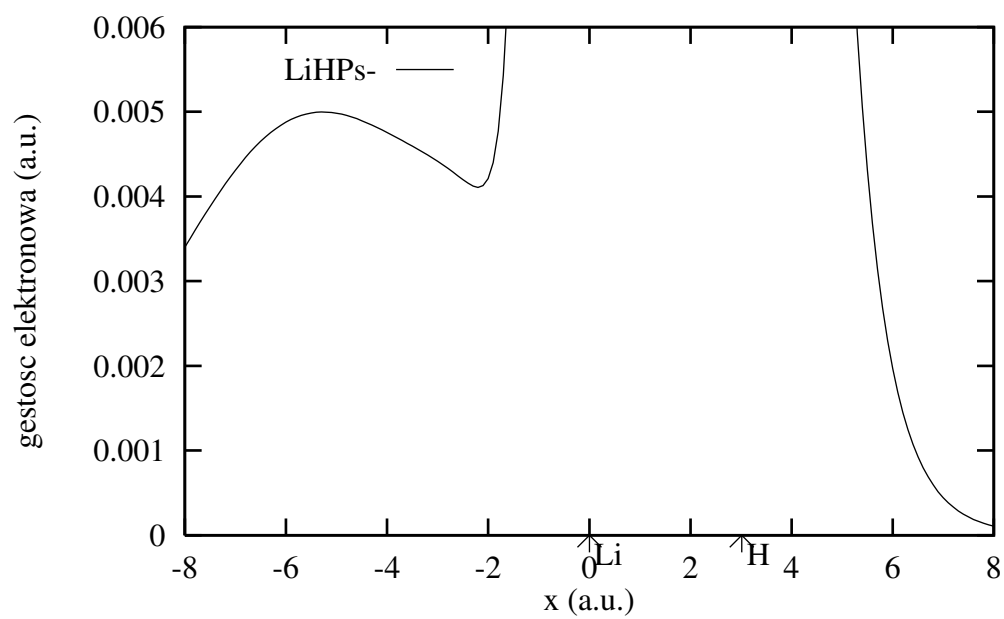
O ile obraz tych wielkości dla  $LiH$  oraz  $LiHPs$  jest w ogólnych zarysach podobny - gęstość prawdopodobieństwa napotkania pozytonu w  $LiHPs$  jest tylko mniej rozmyta, a jej maksimum przesunięte w stronę atomu wodoru w porównaniu z  $e^+LiH$  zaś gęstości



Rysunek 3: Rozkład gęstości koalescencji elektron-pozyton wzdłuż osi cząsteczki w  $e^+LiH$ ,  $LiHPs$  i  $LiHPs^-$

koalescencji wykazują maksima w pobliżu jąder atomowych, o tyle sytuacja całkowicie zmienia się w przypadku  $LiHPs^-$ . Maksimum gęstości pozytonowej znajduje się po stronie atomu litu. Co ciekawsze, również gęstość elektronowa posiada niewielkie maksimum za atomem litu. Gęstość koalescencji posiada wyraźne, szerokie maksimum daleko za jądrem litu (korespondujące z maksimum gęstości pozytonowej) oraz drugie, mniejsze, w jego pobliżu.

Jeżeli  $LiHPs$  oraz  $LiHPs^-$  są trwałe, to powinny mieć odmienne własności. Rozkłady gęstości elektronowej w tych układach sugerują, że  $e^+LiH$  i  $LiHPs$  można traktować jako cząsteczki  $LiH$  z przyłączonymi dodatkowymi lekkimi cząstkami zaś  $LiHPs^-$  ze względu na dodatkowe maksimum gęstości elektronowej (rys. 4) przypomina cząsteczkę trójatomową (kompleks van der Waalsa?). Rozstrzygnięcie tej kwestii wymaga jednak dokładniejszych obliczeń.



Rysunek 4: Rozkład gęstości prawdopodobieństwa napotkania elektronu wzdłuż osi cząsteczki w  $\text{LiHPs}^-$

## 7 Pozyton w pułapce potencjału

Solvatowany pozyton jest obiektem różniącym się dość istotnie od kompleksów pozytonu z pojedynczymi cząsteczkami - przypomina solwatowany elektron lub solwatowany jon, wokół którego gromadzą się polarne cząsteczki rozpuszczalnika. Z badań eksperymentalnych [4] wynika, że podobne struktury tworzą się również w fazie gazowej.

Bugajenko i Griszkin [62] badali hydrat o strukturze tetraedru złożony z czterech cząsteczek wody otaczających pozyton i porównali go z hydratowanym elektronem. Ich obliczenia, wykonane na poziomie metody pola samouzgodnionego, wykazały stabilność takiego układu. Celem obliczeń zaprezentowanych w niniejszej pracy miało być początkowo sprawdzenie, jak ważna jest w przypadkach solwowanego pozytonu energia korelacji (przykład z powinowactwem pozytonowym z poprzedniego rozdziału wskazuje, że nie można *a priori* zakładać, że nie wniesie ona istotnych poprawek), czy jej wpływ na energię wiązania solwatu i jego geometrię jest istotny. Obserwacja wyników doprowadziła jednakże do opracowania uproszczonego modelu pozwalającego na uniknięcie kosztownych obliczeń kwantowochemicznych w przypadku układów z wieloma cząsteczkami solwentu, umożliwiającego oszacowanie energii solwatacji i geometrii solwatu.

W niniejszej pracy do obliczeń wybrano układy, w których funkcję solwatacyjną pełnią cząsteczki fluorowodoru. Postąpiono tak ze względu na prostotę cząsteczki HF. Przyjęto długość wiązania fluor-wodór równą 1.733 a.u. Zbadane zostały układy zawierające 3, 4, 6 i 8 cząsteczek HF o najwyższych możliwych symetriach ( $D_{3h}$ ,  $T_d$  i  $O_h$ ). Stanowi to oczywiście znaczne uproszczenie w stosunku do warunków panujących w prawdziwej cieczy, gdzie solwatowany obiekt oddziałuje nie tylko z cząsteczkami pierwszej sfery solwatacyj-

nej, układ może jednak być traktowany jako model pęcherzyka (ang. *bubble*) tworzącego się w wyniku pułapkowania pozytonu przez cząsteczki rozpuszczalnika [4].

Pojedyncza cząsteczka fluorowodoru prawdopodobnie nie wiąże pozytonu, a jeżeli nawet stan związany istnieje, to jego energia wiązania jest niezwykle mała, porównywalna z energią ruchów cieplnych. Zostało to wydedukowane z własności rozwiązań równań opisujących zjawisko rozpraszania pozytonu na fluorowodorze [83]. Efektu wiążącego nie udało się potwierdzić ani obliczeniami wykonanymi metodą SCF, ani dokładniejszymi, uwzględniającymi energię korelacji, metodami rachunku zaburzeń Møllera-Plesseta drugiego rzędu i superpozycji konfiguracji z uwzględnieniem wzbudzeń pojedynczych i podwójnych elektron-pozyton. Pomimo optymalizacji bazy funkcyjnej, całkowita energia układu była wciąż wyższa od energii izolowanej cząsteczki HF, a podczas optymalizacji bazy wykładnik funkcji bazy, której zadaniem było opisywanie pozytonu, dążył do zera (albo centrum tej funkcji oddalało się od cząsteczki HF, w zależności od tego, który z parametrów był ustalony) zaś w obliczeniach SCF najniższa pozytonowa energia orbitalna miała bardzo bliską zeru, lecz wciąż dodatnią wartość. W końcu dochodziło do sytuacji, w której dalsze obliczenia nie miały sensu, ponieważ dla bliskich zeru wartości wykładników funkcji gaussowskich spadała dokładność obliczania całek. Podobna sytuacja miała miejsce dla dwóch cząsteczek HF (tutaj podczas optymalizacji geometrii cząsteczki HF oddalały się od siebie). Dopiero trzy cząsteczki HF tworzyły z pozytonem stan związany z płytkim minimum energii potencjalnej.

Obliczenia wykonano metodą pola samouzgodnionego, w bazie funkcyjnej 6-311G uzupełnionej funkcjami polaryzacyjnymi oraz dodatkowymi funkcjami służącymi do opisu pozytonu. Baza pozytonowa zawierała 3 funkcje typu s centrowane w początku układu

współrzędnych oraz po jednej funkcji na liniach przechodzących przez osie cząsteczek HF i na liniach prowadzących “między” te cząsteczki, wyłączono z niej natomiast funkcje typu  $s$  opisujące elektrony rdzenia atomów fluoru. W najprostszym przypadku (3 cząsteczki HF) przeprowadzono również obliczenia metodami MP2 i CI w bazie konfiguracyjnej zbudowanej z jednokrotnych wzbudzeń elektronowych i pozytonowych (dawało to wzbudzenia podwójne elektron-pozyton).

Już podczas wstępnych obliczeń dało się zauważyć pewną prawidłowość – gdy elektronowa macierz gęstości, otrzymana dla układu bez pozytonu, była traktowana jako punkt startowy do obliczeń z pozytonem, po pierwszej iteracji SCF otrzymywano ponad 90% zmiany energii wynikającej z pełnej relaksacji gęstości elektronowej (w tablicy 5 porównano obniżenie energii SCF po pierwszej iteracji z całkowitym obniżeniem energii – geometrie układów i bazy pozytonowe pochodzą z opisaney dalej optymalizacji w ramach modelu elektrostatycznego). Nasunęło się w związku z tym przypuszczenie, że być może zbliżone jakościowo do metody pola samouzgodnionego wyniki można byłoby otrzymać dużo tańszym kosztem - stosując przybliżone funkcje opisujące gęstość elektronową w izolowanych cząsteczkach HF, otrzymane z obliczeń SCF i rozwiązując zagadnienie jedno-cząstkowe dla pozytonu w zewnętrznym polu - tak jak opisano to w rozdziale 3.4. Metoda taka jest usprawiedliwiona brakiem korelacji wymiennej elektron-pozyton, nie uwzględnia natomiast (przynajmniej na obecnym etapie badań) wynikającego z zakazu Pauliego odpychania tworzących solwat cząsteczek rozpuszczalnika oraz efektów wyższego rzędu (polaryzacji, dyspersji). Są to jednak efekty o zasięgu krótszym (zwłaszcza wymiana) niż oddziaływania elektrostatyczne.

Wstępne wyniki uzyskane z zastosowaniem funkcji gęstości konstruowanych w sposób

Tablica 5: Zbieżność procesu iteracyjnego SCF - porównanie obniżenia energii układu po pierwszej iteracji (zamrożona gęstość elektronowa układu bez pozytonu –  $\Delta E^{(1)}$ ) z całkowitym obniżeniem energii (uwzględniona relaksacja gęstości elektronowej wynikająca z oddziaływania z pozytonem –  $\Delta E$ ) w kompleksach pozytonu z cząsteczkami HF; energie w jednostkach atomowych

| $n_{HF}$ | $\Delta E^{(1)}$ | $\Delta E$ | $\frac{\Delta E^{(1)}}{\Delta E}$ |
|----------|------------------|------------|-----------------------------------|
| 3        | -0.00177         | -0.00187   | 0.95                              |
| 4        | -0.00577         | -0.00623   | 0.93                              |
| 6        | -0.01724         | -0.01875   | 0.92                              |
| 8        | -0.02956         | -0.03182   | 0.93                              |

bardzo prymitywny (spełniających jedynie wymaganie odtwarzania momentów rozkładu gęstości elektronowej, bez uwzględnienia warunku jak najmniejszej różnicy między funkcją aproksymującą i aproksymowaną – początkowo żądano odtworzenia momentów  $\langle R^0 \rangle$  i  $\langle R^2 \rangle$  przez pojedynczą funkcję  $c_{000}e^{-\alpha R^2}$  w celu ustalenia wykładnika  $\alpha$ , a następnie na drodze rozwiązania odpowiedniego układu równań liniowych obliczano współczynniki  $c_{klm}$  rozwinięcia żądając odtworzenia momentów  $\langle x^k y^l z^m \rangle$ ) były bardzo zachęcające - udawało się odtworzyć energię stabilizacji modelowych solwatów z błędem nie przekraczającym 10%, pomimo że cząsteczkę HF opisywano tylko dwoma funkcjami trzeciego rzędu (centrowanymi na atomach fluoru i wodoru). Po uruchomieniu programu MULT skonstruowano lepszą reprezentację cząsteczki HF, złożoną z 2 funkcji zerowego rzędu centrowanych na atomach wodoru i fluoru, jednej funkcji drugiego rzędu centrowanej na atomie fluoru i trzech funkcji czwartego rzędu centrowanych po jednej na atomach i na osi wiązania fluor-wodór, co razem dawało sześć funkcji na cząsteczkę.

Ponieważ obliczenia wykorzystujące opisany powyżej model są znacznie mniej kosz-

towne od pełnych obliczeń *ab initio*, wykorzystano je do wstępnej optymalizacji geometrii badanych układów oraz parametrów baz funkcyjnych, zastosowanych do opisu pozytonu (wykładników i współrzędnych centrów funkcji bazy). Wyniki tych obliczeń - energie stabilizacji  $\Delta E$  układów i ich geometrie - zebrano w tablicy 6.  $\Delta E$  jest zdefiniowane jako

$$\Delta E = E_{nHF+e^+} - nE_{HF} \quad (106)$$

przy czym w modelu elektrostatycznym energia pojedynczej cząsteczki HF jest traktowana jako zerowa (nie rozważamy wzajemnego oddziaływania jej składników). Zoptymalizowane parametry zostały wykorzystane w obliczeniach SCF, przy czym reoptymalizowano wyłącznie geometrie układów i współrzędne centrów funkcji bazy umieszczonych na osiach cząsteczek i na liniach prowadzących “między” cząsteczki. Dodatkowo, dla układu z trzema cząsteczkami HF przeprowadzono końcową optymalizację geometrii przy uwzględnieniu energii korelacji (obliczenia metodą Møllera-Plesseta drugiego rzędu). Wyniki tych obliczeń (energie wiązania  $\Delta E$  i geometrie) zebrano w tablicy 7. Ponadto, obliczone zostały (z wykorzystaniem przybliżonych funkcji gęstości) rozkłady potencjału elektrostatycznego w układach złożonych z trzech i sześciu cząsteczek HF (rys. 5 i 6).

We wszystkich przypadkach zarówno metoda pola samouzgodnionego jak i model elektrostatyczny przewidują istnienie stanów związanych. Energie wiązania są odtwarzane w modelu elektrostatycznym z błędem ok. 10%. Rozmiary solwatów (mierzone odległością atomu fluoru od początku układu współrzędnych  $R_{HF}$ ) są w tym modelu nieco większe niż optymalizowane w ramach metody SCF. W miarę wzrostu liczby cząsteczek HF w solwacie dają się zaobserwować dwie tendencje.

- Wzrost energii wiązania układu. Jest to związane prawdopodobnie z pogłębianiem

Tablica 6: Energie wiązania i geometrie solwatów złożonych z cząsteczek HF i pozytonu - model elektrostatyczny; energie i odległości w jednostkach atomowych;  $\Delta E^{(SCF,0)}$  oznacza energię wiązania obliczoną metodą SCF dla geometrii optymalizowanej w ramach modelu elektrostatycznego

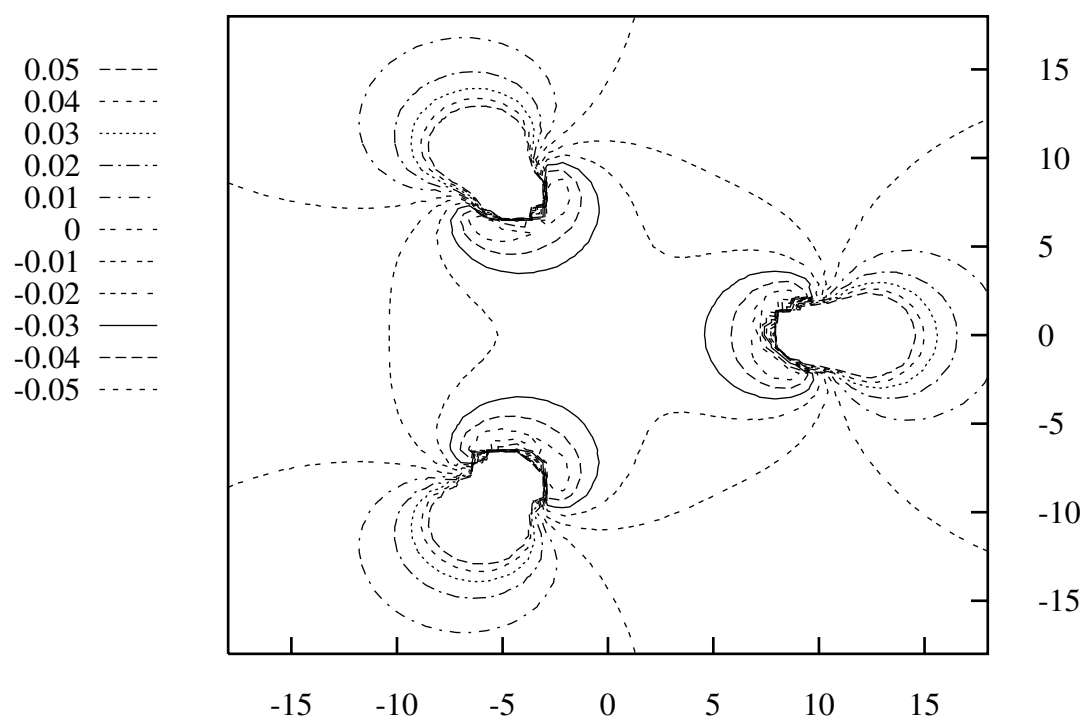
| $n_{HF}$ | $\Delta E^{(ES)}$ | $R_{HF}^{(ES)}$ | $\Delta E^{(SCF,0)}$ |
|----------|-------------------|-----------------|----------------------|
| 3        | -0.00134          | 9.53            | -0.00135             |
| 4        | -0.00412          | 8.25            | -0.00479             |
| 6        | -0.01130          | 7.59            | -0.01214             |
| 8        | -0.01728          | 7.82            | -0.01814             |

Tablica 7: Energie i optymalizowane geometrie solwatów złożonych z cząsteczek HF i pozytonu obliczone metodą pola samouzgodnionego w bazie 6-311G\*; energie i odległości w jednostkach atomowych

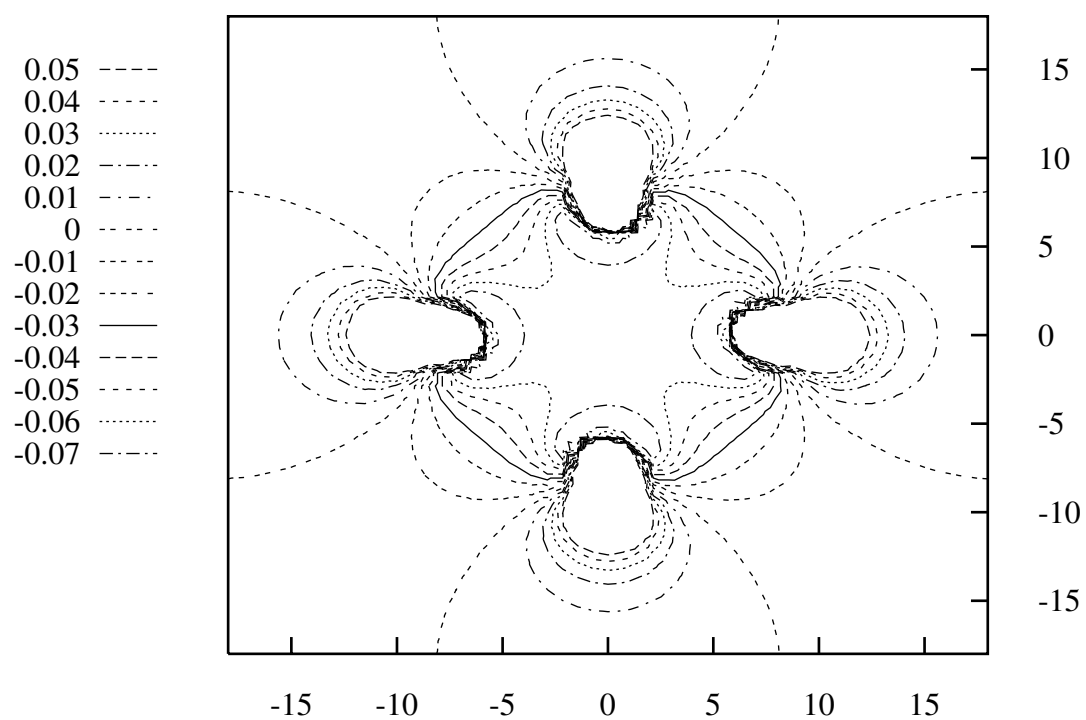
| $n_{HF}$ | $nE_{HF}^{(SCF)}$ | $E_{nHF+e^+}^{(SCF)}$ | $\Delta E^{(SCF)}$ | $R_{HF}^{(SCF)}$ |
|----------|-------------------|-----------------------|--------------------|------------------|
| 3        | -300.139536       | -300.140974           | -0.00144           | 9.24             |
| 4        | -400.186048       | -400.190994           | -0.00495           | 7.32             |
| 6        | -600.279072       | -600.291246           | -0.01217           | 7.34             |
| 8        | -800.372096       | -800.390259           | -0.01816           | 7.66             |

Wyniki obliczeń MP2 dla 3 cząsteczek HF:

$$R_F = 8.37, \Delta E_{MP2} = -0.00060 a.u., \Delta E = -0.00197 a.u.$$



Rysunek 5: Mapa potencjału elektrostatycznego trzech cząsteczek HF; rozmiary układu i wartości potencjału w jednostkach atomowych



Rysunek 6: Mapa potencjału elektrostatycznego sześciu cząsteczek HF; rozmiary układu i wartości potencjału w jednostkach atomowych

minimum potencjału elektrostatycznego i coraz silniejszym wiązaniem pozytonu.

- Spadek, a następnie wzrost wartości  $R_{HF}$ . Najprawdopodobniejsza przyczyna takiego stanu rzeczy jest taka, że silniejsze związanie pozytonu (i jego lepsza lokalizacja) powodują silniejsze przyciąganie cząsteczek HF do centrum układu i ich lepsze ekranowanie (wzajemne ustawienie cząsteczek HF w rozważanych układach jest energetycznie niekorzystne). Rozmiar solwatu zaczyna rosnąć, gdy w nim “za ciasno” i przeważa odpychanie cząsteczek. Ponieważ efekt ten jest widoczny najpierw w obliczeniach SCF (minimum  $R_{HF}$  dla  $n=4$ ), a dopiero potem w modelu elektrostatycznym (minimum dla  $n=6$ ), można przypuszczać, że odpowiedzialne za niego są, oprócz oddziaływań elektrostatycznych, również odpychające oddziaływania wymienne wynikające z zakazu Pauliego (nie uwzględnione w modelu elektrostatycznym). Jest to jednak rozważanie czysto jakościowe — w celu uzyskania pełnego obrazu sytuacji należałoby przeprowadzić procedurę dekompozycji energii oddziaływania na poszczególne składowe.

Oddzielnego omówienia wymaga wynik otrzymany metodą MP2 dla układu z trzema cząsteczkami HF. Energia korelacji elektron-pozyton nie wnosi wprawdzie dużego wkładu do całkowitej energii układu, lecz jej uwzględnienie wpływa dość znacznie na położenie minimum energii -  $R_{HF}$  maleje o prawie 20%, do wartości 8.37 a.u. Optymalizacja geometrii dla pozostałych kompleksów z uwzględnieniem energii korelacji nie została przeprowadzona, lecz minima energii są tam głębsze i zmiany, w stosunku do geometrii otrzymanych metodą SCF, nie powinny być tak drastyczne. Ponadto należy pamiętać, że uwzględniono tylko część poprawki do energii drugiego rzędu, pochodzącą od oddziały-

wań elektron-pozyton, nie włączono natomiast do obliczeń wzbudzeń dwuelektronowych (oddziaływania dyspersyjne elektron-elektron).

Aby dyskusja przeprowadzonych obliczeń była pełna, należy również zwrócić uwagę na fakt, że nie uwzględniono w nich błędu superpozycji bazy. Powinien on jednak być niewielki, ze względu na znaczną odległość oddziałujących cząsteczek fluorowodoru.

Pomimo wszystkich omówionych powyżej wad zastosowanych do opisu solwatowanego pozytonu metod i wprowadzonych w stosunku do rzeczywistej sytuacji przybliżeń, z przeprowadzonych obliczeń wynikają wnioski, które nie powinny budzić wątpliwości. Wydaje się, że we fluorowodorze mogą istnieć różne formy solwatowanego pozytonu, zapewne znacznie liczniejsze od rozważanych w niniejszej pracy. Ponieważ ich energie wiązania nie przekraczają kilkunastu kcal/mol, należy się spodziewać, że ustala się między nimi dynamiczna równowaga i w rzeczywistych układach struktury takie mogą współistnieć ze sobą.

## 8 Wnioski

W niniejszej pracy przedstawiono formalizm metod chemii kwantowej zaadaptowany do opisu układów zawierających pozytony oraz podano przykłady wyników obliczeń przeprowadzonych tymi metodami dla kilku klas układów. W ich opisie na ogół bardzo ważną rolę odgrywa dynamiczna korelacja elektron-pozyton. Jest ona trudniejsza do uwzględnienia od korelacji międzyelektronowej, ze względu na kulombowskie przeciąganie elektronów i pozytonów oraz własność funkcji falowej ujętą w warunku ostrza, determinujące jej zachowanie dla małych odległości międzycząstkowych. Konsekwencją tego faktu jest gorsza niż w przypadku układów zawierających wyłącznie elektrony zbieżność rozwinięcia CI i – co za tym idzie – konieczność włączania do bazy funkcji odpowiadających wysokim orbitalnym liczbom kwantowym w celu uzyskania wiarygodnych wyników.

Wyniki przeprowadzonych obliczeń sugerują, że ograniczając się do metod SCF i CI w umiarkowanych bazach funkcyjnych, można badać układy, w których elektrony i pozytony są od siebie niejako “odseparowane”, tzn. nie ma obszarów, w których miałyby miejsce duże prawdopodobieństwo spotkania zarówno elektronu, jak i pozytonu. Przykładami mogą być kompleksy pozytonu z obojętnymi cząsteczkami (polimery, zeolity [85]) lub solwaty, w których pozyton jest związany w “pułapce potencjału” wytwarzanej przez otaczające go cząsteczki, z których żadna z osobna nie jest w stanie go związać. Solwaty takie można dość dobrze opisać metodą pola samouzgodnionego, a nawet bardzo uproszczoną metodą wykorzystującą przybliżony opis gęstości elektronowej w tworzących go molekułach i ograniczoną do oddziaływań elektrostatycznych, ponieważ maksimum gęstości prawdopodobieństwa napotkania pozytonu znajduje się w odległości kilku  $AA$  od

cząsteczek zaś gęstość prawdopodobieństwa napotkania elektronu przyjmuje tam zanie-  
dbywalnie małe wartości. Należy jednakże nadmienić, że w każdym układzie wymagana  
jest optymalizacja bazy funkcyjnej opisującej pozytonową część funkcji falowej, co zwią-  
zane jest ze znacznie większym nakładem pracy obliczeniowej w porównaniu z układami  
bez pozytonu. Nie jest zapewne możliwe skonstruowanie uniwersalnych pozytonowych  
atomowych baz funkcyjnych tak, jak to ma miejsce w przypadku baz elektronowych, po-  
nieważ zachowanie się pozytonu zbyt silnie zależy od rozkładu gęstości elektronowej w  
cząsteczce.

Opis układów z pozytonem w “pułapce potencjału” za pomocą opracowanego w ni-  
niejszej pracy modelu elektrostatycznego, wykorzystującego przybliżone funkcje gęstości,  
daje wyniki jakościowo zbliżone do wyników *ab initio* SCF. Ponieważ obliczenia w ramach  
tego przybliżonego modelu sprowadzającego cały problem do zagadnienia jednej cząstki  
w zewnętrznym potencjale elektrostatycznym są bardzo tanie, rysuje się możliwość wyko-  
rzystania go w przyszłości w połączeniu z metodą Monte Carlo do bardziej realistycznego  
opisu solwatowanego pozytonu. Będzie to jednak wymagało wprowadzenia wiarygodnego  
modelu efektów wymiennych występujących pomiędzy poszczególnymi podjednostkami  
rozważanego układu, który powinien wykorzystywać wyłącznie gęstość elektronową, bez  
odwoływania się do dodatkowych parametrów empirycznych. Nawet jeżeli efekty dyna-  
micznej korelacji elektron - pozyton okażą się niemożliwe do pominięcia, przybliżone funk-  
cje gęstości będzie można na pewno wykorzystać w opisie dalszych sfer solwatacyjnych.  
Ponadto, rozważany model można wykorzystać do opisu zjawisk zachodzących w fazie  
gazowej.

W przypadku, gdy pozyton wiąże się z ujemnie naładowanym jonem (co można trak-

tować także jako kompleks pozytonium z obojętną cząsteczką lub atomem), korelacja elektron-pozyton staje się elementem decydującym o stabilności i własnościach układu. Wykonanie dających wiarygodne wyniki obliczeń metodą superpozycji konfiguracji jest wówczas praktycznie niemożliwe. Ogromne kłopoty sprawia koalescencja elektron-pozyton, wykorzystywana do obliczania stałej szybkości anihilacji. Staje się to oczywiste, jeżeli uświadomimy sobie, że wielkość ta opisuje prawdopodobieństwo znalezienia dwóch cząstek w jednym punkcie przestrzeni - czyli sytuację, którą pojedyncze funkcje zbudowane z jednocząstkowych spinorbitali opisują najgorzej. W związku z tym dalsza praca powinna zostać skoncentrowana na adaptacji metod wykorzystujących funkcje skorelowane do układów wielocząstkowych, tym bardziej, że nie chodzi o uzyskanie dokładności porównywalnej z eksperymentami spektroskopowymi, lecz o podstawowe informacje dotyczące np. stabilności i czasu życia badanego układu.

Uzyskane w ramach niniejszej pracy wyniki sugerują, że czasy życia układów ze związanym pozytonem powinny się od siebie dość znacznie różnić. Widać to najwyraźniej w obliczeniach modelowych dla pozytonu związanego z jednoelektronowymi atomami o różnych ładunkach jąder. Obliczone dla nich stosunkowo dokładnie koalescencje elektron-pozyton zmieniają się w bardzo szerokich granicach (prawie dwudziestokrotnie) i w proporcjonalnie takich samych granicach powinna zmieniać się stała szybkości anihilacji. Porównanie rozkładu gęstości koalescencji w układach  $e^+LiH$  i  $LiHPs$ , jakkolwiek powinno być traktowane raczej jakościowo, sugeruje znacznie dłuższy czas życia  $e^+LiH$ . Stoi to w sprzeczności z interpretacją wyników doświadczalnych z pomiarów czasów życia, gdzie anihilacji z wszystkich stanów związanych innych niż czyste o-Ps i p-Ps przypisuje się składową równą 0.4 – 0.5 ns. Może to oznaczać, że zastosowane w tej pracy metody nie

pozwalają wysnuwać żadnych wniosków dotyczących czasów życia. Może to też znaczyć, że opisane układy ze słabo związanym pozytonem nie powstają albo w wyniku szybko zachodzących reakcji (zwłaszcza w fazach skondensowanych) przechodzą w inne, w których anihilacja następuje szybko. Ich obserwacja byłaby wtedy możliwa tylko w rozrzedzonym gazie. Ostatnia możliwość jest taka, że doświadczalnie obserwowane widma czasów życia są interpretowane niepoprawnie i część aktów anihilacji przypisywanych gaszeniu orto-pozytonium i anihilacji w procesach *pick-off* pochodzi z dłużej żyjących stanów ze słabo związanym pozytonem.

## 9 Podsumowanie

W niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawiony został formalizm metod Hartree-Focka i superpozycji konfiguracji dla układów zawierających pozytony oraz metoda funkcji skorelowanych z gaussowskim czynnikiem korelacji dla przypadku jednego elektronu i jednego pozytonu. Opracowano także uproszczony model opisujący pozyton w zewnętrznym potencjale elektrostatycznym, wyprowadzony (dzięki wprowadzeniu założenia ZDO i przybliżenia polaryzacyjnego) z równań Hartree-Focka. Zaproponowano sposób konstruowania przybliżonych funkcji opisujących gęstość elektronową, zachowujący momenty rozkładu tej gęstości.

Podjęto próbę znalezienia obszarów stosowalności metod Hartree-Focka i superpozycji konfiguracji w badaniach układów zawierających pozytony. Porównano w tym celu wyniki otrzymane tymi metodami z wynikami obliczeń, w których wykorzystano funkcje skorelowane dla modelowych (nie istniejących w rzeczywistości) atomów o zmiennym ładunku jądra [82].

Po raz pierwszy wykonane zostały obliczenia dla kompleksu pozytonu z obojętną elektrycznie cząsteczką (LiH) uwzględniające dynamiczną korelację elektron - pozyton. Potwierdziły one potrzebę uwzględniania korelacji w tego rodzaju układach (trzykrotne zwiększenie powinowactwa pozytonowego w stosunku do obliczeń SCF) [84].

Model pozytonu w pułapce potencjału został zastosowany do szeregu struktur stanowiących uproszczony obraz pozytonu solwatowanego we fluorowodorze. Porównano wyniki otrzymane na drodze obliczeń *ab initio* z wynikami otrzymanymi w ramach modelu jednej cząstki w polu potencjalnym otoczenia i oszacowano metodą Møllera-Plesseta drugiego

rzędu wpływ energii korelacji na energię wiązania i geometrię najprostszej z rozważanych struktur. Opracowane metody kwantowo-chemiczne mogą być wykorzystane do badań oddziaływania pozytonu z dużymi układami molekularnymi (polimery, zeolity) oraz zachowania się pozytonu w cieczech.

## 10 Podziękowanie

Część pracy poświęcona modelowi pozytonu w zewnętrznym polu potencjalnym i konstruowaniu przybliżonych funkcji opisujących gęstość elektronową w cząsteczkach była finansowana z grantu promotorskiego KBN nr 3 TO9A 015 09. Autor dziękuje prof. Henrykowi Chojnackiemu i dr hab. Andrzejowi Sokalskiemu za pomoc udzieloną w trakcie realizacji pracy.

## Cytowana literatura

- [1] P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 26, 361 (1930)
- [2] C. D. Anderson, Phys. Rev. 43, 491 (1933)
- [3] J. W. Shearer, M. Deutsch, Phys. Rev. 76, 462 (1949)
- [4] D. M. Schrader, Y. C. Jean, "Positron and Positronium Chemistry", Elsevier, 1988
- [5] J. Dryzek, Acta Phys. Pol. 83, 381 (1993)
- [6] E. Boronski, S. Daniuk, H. Stachowiak, Acta Phys. Pol. 83, 255 (1993)
- [7] V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, W. A. King, B. N. Miller, O. P. Sushkov, Physica Scripta T46, 248 (1993)
- [8] O. E. Mogensen, Chem . Phys. 37, 139 (1979)
- [9] I. Billard, J. C. Abbe, G. Duplatre, J. Chem. Phys 97, 1548 (1992)
- [10] Q. Zhang, E. W. Hellmuth, Y. Kobayashi, Y. C. Jean, Journal de Physique IV 3, 105 (1993)
- [11] Y. Kobayashi, Q. Zhang, T. Mahmood, Y.S. Shen, Y. C. Jean, Chem. Phys. Lett. 197, 141 (1992)
- [12] G. Duplatre, I. Billard, J. C. Abbe, Chem. Phys., 184, 371 (1994)
- [13] G. Consolati, D. Gerola, F. Quasso, J. Phys. Cond. Matt. 3, 7739 (1991)
- [14] O. E. Mogensen, Journal de Physique IV 3, 1 (1993)

- [15] J. Serna, T. Troev, Phys. Stat. Sol. B Basic Research 192, 65 (1995)
- [16] G. Consolati, F. Quasso, Acta Phys. Pol. 83, 273 (1993)
- [17] J. Borek, W. Osoba, Acta Phys. Pol. 88, 91 (1995)
- [18] A. Baranowski, M. Debowska, A. Jankowski, K. Jerie, P. Penczek, Acta Phys. Pol. 88, 21 (1995)
- [19] A. Uedono, R. Sadamoto, T. Kawano, S. Tanigawa, T. Uryu, J. Pol. Sci 33, 891 (1995)
- [20] G. Consolati, I. Genco, M. Pegoraro, L. Zanderighi, J. Pol. Sci. 34, 357 (1996)
- [21] C. L. Wang, S. J. Wang, Z. N. Qi, J. Pol. Sci 34, 193 (1996)
- [22] S. J. Wang, C. L. Wang, X. G. Zhu, Z. N. Qi, Phys. Stat. Sol. A 142, 275 (1994)
- [23] C. Dauwe, Mbungutsumbu, Phys. Rev. B Cond. Matt. 45, 9 (1992)
- [24] V. V. Dvoeglazov, R. N. Faustov, Y. N. Tyukhtyaev, Mod. Phys. Lett. A, 8, 3263 (1993)
- [25] A. Frost, M. Inokuti, J. Lowe, J. Chem. Phys. 41, 482 (1964)
- [26] Y. K. Ho, Phys. Rev. A 48, 4780 (1993)
- [27] Y. K. Ho, Hyperfine Inter. 89, 401 (1994)
- [28] H. Cox, P. E. Sinclair, S. J. Smith, B. T. Sutcliffe, Mol. Phys. 87, 399 (1996)
- [29] A. P. Mills Jr, Phys. Rev. Lett. 46, 717 (1981)

- [30] A. P. Mills Jr, Phys. Rev. Lett. 60, 671 (1983)
- [31] D. B. Kinghorn, R. D. Poshusta, Phys. Rev. A 47, 3671 (1993)
- [32] B. Muller, J. Reinhardt, W. Greiner, A. Schafer, J. Phys G Nucl. Phys. 12, L109 (1986)
- [33] D. C. Ionescu, J. Reinhardt, B. Muller, W. Greiner, G. Soff, J. Phys. G Nucl. Part. Phys. 14, L143 (1988)
- [34] R. K. Pathak, Phys. Rev. A 49, 5100 (1994)
- [35] A. Ore, Phys. Rev. 73, 1313 (1948)
- [36] A. Ore, Phys. Rev. 83, 665 (1951)
- [37] W. I. Goldanskij, A. W. Iwanowa, E. P. Prokopiew, *Ž. Eksp. Teor. Fiz.* 47, 659 (1964)
- [38] O. G. Ludwig, R. G. Parr, *Theor. Chim. Acta* 5, 440 (1966)
- [39] H. A. Kurtz, K. D. Jordan, *J. Chem. Phys* 72, 493 (1980)
- [40] C. F. Lebeda, D. M. Schrader, *Phys. Rev.* 178, 24 (1969)
- [41] B. A. P. Page, P. A. Fraser, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* 7, L389 (1974)
- [42] Y. K. Ho, *Phys. Rev. A* 34, 609 (1986)
- [43] S. L. Saito, F. Sasaki, *J. Chem. Phys* 102, 8040 (1995)
- [44] D. M. Schrader, F. M. Jacobsen, N.-P. Frandsen, U. Mikkelsen, *Phys. Rev. Lett.* 69, 57 (1992)

- [45] A. Gainotti, C. Ghezzi, M. Manfredi, L. Zecchina, *Nuovo Cimento B* 56, 47 (1968)
- [46] O. E. Mogensen, V. P. Shantarovich, *Chem. Phys.* 6, 100 (1974)
- [47] E. Cartier, F. Heinrich, P. Pfluguer, H. J. Guntherodt, *Phys. Rev. Lett.* 46, 272 (1979)
- [48] D. M. Schrader, T. Yoshida, K. Igushi, *Phys. Rev. Lett.* 68, 3281 (1992)
- [49] D. M. Schrader, T. Yoshida, K. Igushi, *J. Chem. Phys.* 98, 7185 (1992)
- [50] A. Farazdel, P. E. Cade, *J. Chem. Phys.* 66, 2598 (1977)
- [51] A. Farazdel, P. E. Cade, *J. Chem. Phys.* 66, 2612 (1977)
- [52] P. Hautojärvi, R. Nieminen, *Phys. Stat. Sol. (b)* 56, 421 (1973)
- [53] S. L. Saito, *Chem. Phys. Lett.* 245, 54 (1995)
- [54] D. C. Clary, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* 9, 3115 (1976)
- [55] V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, G. F. Gribakin, W. A. King, *Phys. Rev. A* 52, 4541 (1995)
- [56] H. A. Kurtz, K. D. Jordan, *J. Chem. Phys.* 75, 4 (1981).
- [57] H. A. Kurtz, K. D. Jordan, *Int. J. Quantum Chem.* 14, 747 (1978)
- [58] C. M. Kao, P. E. Cade, *J. Chem. Phys.* 80, 3234 (1984)
- [59] M. Tachikawa, H. Sainowo, K. Iguchi, K. Suzuki, *J. Chem. Phys.* 101, 5925 (1994)
- [60] S. J. Tao, J. H. Green, *J. Phys. Chem* 73, 882 (1969)

- [61] D. M. Schrader, C. M. Wang, J. Phys. Chem 80, 2507 (1976)
- [62] V. L. Bugaenko, V. L. Grishkin, Chem. Phys. Lett. 103, 187 (1983)
- [63] D. W. Martin, P. A. Fraser, J. Phys. B 13, 3383 (1980)
- [64] B. R. Junker, J. N. Bardsley, Phys. Rev. Lett. 18, 1227 (1972)
- [65] W. Kołos, D. L. Morgan Jr., D. M. Schrader, L. Wolniewicz, Phys. Rev. 11A, 1792 (1975)
- [66] H. Chojnacki, S. Roszak, Acta Phys. Pol. A67, 811 (1985)
- [67] K. Kim, J. Phys. Soc. Japan 64, 4945 (1995)
- [68] K. Kim, J. G. Harrison, J. Phys. B 29, 595 (1996)
- [69] J. A. Pople, R. K. Nesbet, J. Chem. Phys. 22, 571
- [70] A. Gołębiewski, "Elementy mechaniki i chemii kwantowej", PWN Warszawa 1982
- [71] J. Rychlewski, Int. J. Quantum Chem. 49, 477 (1995)
- [72] K. Strasburger, W. A. Sokalski, Chem. Phys. Lett. 221, 129 (1994)
- [73] K. Strasburger, W. A. Sokalski, w przygotowaniu do publikacji
- [74] K. Strasburger, Praca magisterska, Politechnika Wrocławska 1990
- [75] D. P. Chong, D. M. Schrader, Mol. Phys. 16, 137 (1969)
- [76] S. M. Colwell, A. R. Marshall, R. D. Amos, N. C. Handy, Chem. Brit. 21, 655 (1988)
- [77] E. R. Davidson, J. Comp. Phys. 17, 87 (1975)

- [78] S. F. Boys, C. M. Reeves, I. Shavitt, *Nature* 178, 1207 (1956)
- [79] B. T. Sutcliffe, *J. Chem. Phys.* 45, 235 (1966)
- [80] K. Strasburger, *Computers Chem.* 19, 259 (1995)
- [81] C. L. Pekeris, *Phys. Rev.* 126, 1470 (1962)
- [82] K. Strasburger, H. Chojnacki, *Chem. Phys. Lett.* 241, 485 (1995)
- [83] G. Danby, J. Tennyson, *Phys. Rev. Lett.* 61, 2737 (1988)
- [84] K. Strasburger, *Chem. Phys. Lett.*, praca przyjęta do druku
- [85] M. Dębowska, J. Ch. Abbé, G. Duplâtre, *Phys. Stat. Sol. (b)* 146, 91 (1988)