

Metody kwantowo-chemiczne stały się standardowym narzędziem obliczeniowym uzupełniającym interpretację danych eksperymentalnych oraz do dokonania pierwszej selekcji potencjalnych kandydatów na nowe materiały w procesie ich rozwoju. Ponadto, stosowane w połączeniu z dynamiką molekularną mogą także zostać wykorzystane do projektowania nowych leków lub szczepionek na patogeny, takie jak wirusy. Dlatego też, stały się szczególnie atrakcyjne dla materiałoznawstwa oraz nanotechnologii i przemysłu farmaceutycznego. Obecnie do najczęściej stosowanych metod obliczeniowych chemii kwantowej można zaliczyć te, opracowane w ramach teorii funkcjonałów gęstości (DFT), które ze względu na bardzo atrakcyjny stosunek dokładności do kosztu obliczeniowego, są stosowane do badania bardzo dużych układów molekularnych. Podkreślamy jednak, że dokładność wyników DFT jest bezpośrednio związana z jakością zastosowanego w obliczeniach Kohna-Shama (KS)-DFT przybliżenia funkcjonału (DFA) wymiennie-korelacyjnego (XC). Do najbardziej wyrafinowanych możemy zaliczyć funkcjonały hybrydowe o rozdzielonym zasięgu oddziaływania (ang. range-separated hybrids - RSH), gdzie oddziaływanie coulombowskie elektronów zostało podzielone na część krótkiego zasięgu (SR, opisaną przez pół-lokalną formę funkcjonału) i dalekiego zasięgu (LR, opisaną wyrażeniem pochodzącym z teorii funkcji falowej (WFT)). Funkcjonały RSH okazały się szczególnie skuteczne w zmniejszaniu niektórych niedoskonałości pół-lokalnych i hybrydowych funkcjonałów XC. Z powodzeniem zastosowano je w układach podatnych na błąd samoodziaływania czy do opisu słabo oddziałujących układów molekularnych. Zauważamy jednak, że uzyskane wyniki metody RSH silnie zależą od wartości parametru μ , który w zasadzie decyduje o tym, jak szybko oddziaływanie XC typu SR przechodzi w reżim LR. Co więcej, część LR funkcjonału, opisaną wyrażeniem pochodzącym z teorii funkcji falowej, znacznie zwiększa koszt obliczeniowy całej metody.

Głównym celem projektu jest rozwiązanie powyższych niedoskonałości metody RSH poprzez 1) zmianę paradygmatu leżącego za konstrukcją funkcjonałów hybrydowych o rozdzielonym zasięgu oddziaływania; 2) utworzenie nowego typu funkcjonałów XC, które będą mogły zostać wykorzystane w ramach proponowanego schematu (p. 1) oraz w standardowych obliczeniach KS-DFT zapewniając bardziej dokładne wyniki niż obecnie stosowane warianty DFA.

W 1) zadaniu, proponujemy, aby w przeciwieństwie do funkcjonałów RSH gdzie dekompozycji ulega oddziaływanie coulombowskie, separacja została przeprowadzona poprzez podzielną przestrzeń orbitali zajętych na orbital bliskiego zasięgu (OSR) (np. orbitali/elektronów rdzenia) i orbitale dalekiego zasięgu (OLR) (np. orbitali/elektronów walencyjne). Zostanie to wykonane poprzez podział dokładnego wyrażenia na dziurę XC metody WFT na część OSR i OLR (poprzez obcięcie sumowania). Natomiast w punkcie 2) skonstruujemy nowe przybliżenie funkcjonału XC, który będzie w stanie zapewnić niespotykaną dotąd dokładność. Wychodząc od wyrażenia na energię całkowitą z metody WFT (np. metody sprzężonych klastrów – CC), zbadamy zachowanie dziury XC dla kilku układów atomowo-molekularnych. Ponieważ obiekt ten jest sześciowymiarowy i trudno go wizualizować, będziemy pracować z sferycznie uśrednioną dziurą XC. Jej model zostanie zbudowany przy użyciu m.in. orbitali i energii orbitalnych KS, zarówno z poziomów zajętych, jak i niezajętych. Włączenie tych ostatnich jest szczególnie ważne, aby dokładnie modelować dziurę korelacyjną, co z kolei może pozwolić na dokładne modelowanie np. oddziaływań dyspersyjnych. Oczekujemy, że włączenie orbitali i energii z poziomów wirtualnych może radykalnie poprawić dokładność wyników, a tym samym jakość prognoz metody DFT. Zakładamy, że nowe opracowane funkcjonały XC zapewnią wyniki, które są porównywalne jakościowo z tymi otrzymywanymi z metody CC (tj. CCSD (T)) lub metoda RSH + WFT, przy znacznie zmniejszonym koszcie obliczeniowym. Zauważamy, że opracowane na tym etapie funkcjonały można bezpośrednio wykorzystać w schemacie opisanym w p. 1) oraz w regularnych obliczeniach KS-DFT.

Oczekujemy, że wyniki tego projektu wyznaczą nowe kierunki rozwoju metody DFT oraz znacznie zwiększy ich możliwości aplikacyjne, zarówno w chemii, jak i fizyce ciała stałego. W konsekwencji duże systemy ważne z punktu biologicznego czy nanonauki będą mogły zostać opisane z niespotykaną dotąd dokładnością np. układy oddziałujące niekowalencyjne, których opis należy do podstawowych zagadnień w chemii, biochemii i materiałoznawstwie. Te osiągnięcia będą mieć istotny wpływ na dziedzinę chemii obliczeniowej / fizyki w Polsce i na świecie.