

W ostatnich latach, na skutek obserwowanego postępu technik eksperymentalnych, zwiększeniu uległo zainteresowanie zarówno fizyków jak i chemików badaniami właściwości fizycznych układów kwantowych ograniczonych przestrzennie. Techniki te pozwalają badać m.in. atomy lub cząsteczki wbudowane w klatki molekularne, takie jak fulereny, nanorurki lub zeolity, atomy i molekuły pod ciśnieniem, kropki kwantowe lub proste cząsteczki w reżimach kwazi-2D lub 2D. Przestrzenne ograniczenie cząstek leży u podstaw efektu kwantyzacji. Stwierdzenie to można udowodnić na podstawie prostego przykładu jednej cząstki uwięzionej w pudle potencjału, której poziomy energii stają się w tych okolicznościach dyskretne, w przeciwieństwie do ich swobodnych odpowiedników, które pojawiają się w kontinuum. W warunkach przestrzennego ograniczenia znacząco zmienia się także struktura elektronowa układów kwantowych (np. atomów, molekuł i ciała stałego) w porównaniu z ich odpowiednikami w stanie wolnym. Zmiany te dotyczą poziomów energii elektronowej, wypełnienia powłok elektronowych czy orbitali, co w konsekwencji wpływa na właściwości fizyczne i chemiczne układów, takie jak własności energetyczne, reaktywność, własności optyczne itd. Z tego względu chemia przestrzennie ograniczonych układów może ulec drastycznej zmianie. Redukcja wymiarowości przestrzennej z trzech wymiarów (3D) do 2D i 1D jest często wykorzystywana jako skuteczna strategia promowania występowania nowych zjawisk. Pomimo dużego wysiłku włożonego w rozwój tej tematyki, większość badań i praktycznie wszystkie zastosowania dotyczyły układów periodycznych, mimo że implementacja przestrzennie ograniczonych układów w zastosowaniach chemicznych jest możliwa do osiągnięcia. Badania chemii prowadzone w ww. warunkach są tematem trudnym, ponieważ opis prześcia międzywymiarowego (od 3D do 2D i 1D) jest jednym najbardziej skomplikowanych problemów teoretycznych i obliczeniowych.

Jednym z najważniejszych elementów podczas badania przestrzennie ograniczonych układów kwantowych, jest wybór dokładnego modelu i metody obliczeniowej chemii kwantowej, które pozwolą poprawnie opisać zmiany w funkcji falowej w wyniku ograniczenia przestrzennego. W ostatnich latach w większości takich badań elektronowa funkcja falowa układu poddanego uwięzieniu była opisywana przez zbiór orbitali Gaussowskich (GTO) należących do najpowszechniej stosowanych baz funkcyjnych w programach do obliczeń kwantowo chemicznych. Pozwoliło to na badanie układów w warunkach umiarkowanego przestrzennego ograniczenia różnymi metodami teorii funkcji falowej (WFT) i teorii funkcjonałów gęstości (DFT). Przestrzenne uwięzienie elektronów jest zazwyczaj modelowane przez izotropowy potencjał oscylatora harmonicznego 3D, 2D lub 1D (dla małych wartości ω) wprowadzony do N -elektronowego Hamiltonianu. Jednak w przypadku silnego przestrzennego ograniczenia (silny reżim kwazi-1D/2D) lub gdy potencjał harmoniczny staje się anizotropowy, powszechną strategią jest uzupełnienie standardowych baz GTO, specjalnie zaprojektowanymi anizotropowymi bazami GTO. Ma to na celu zagwarantowanie, że funkcja falowa napina stany własne zarówno operatora Kolumbowskiego, jak i oscylatora harmonicznego. Zauważamy, że te bazy funkcyjne nie są zaimplementowane w żadnym z popularnych pakietów obliczeniowych, co nie pozwala na rutynowe badanie systemów w różnych reżimach ograniczenia przestrzennego za pomocą standardowych metod WFT i DFT.

Pierwszym celem projektu jest wdrożenie anizotropowych baz GTO w bibliotecę *libint*, co pozwoli na ich ogólne wykorzystanie w nowoczesnych programach do obliczeń kwantowo chemicznych, tj. PSI4. Następnie skupimy się na rozwoju i walidacji istniejących metod WFT i DFT w badaniach atomów, cząsteczek i układów molekularnych podlegających umiarkowanemu i silnemu przestrzennemu ograniczeniu elektronów. Korzystając z dokładnych metod WFT (np. metody sprzężonych klasterów) stworzymy bazę danych przestrzennie ograniczonych układów chemicznych. Posłuży ona do oceny i poprawy wydajności oraz rozwoju nowych, zaawansowanych metod DFT opisujących poprawnie przejścia z 3D na 2D i 1D (drugi cel). Zwracamy uwagę, że większość standardowych metod DFT nie opisuje prawidłowo wspomnianego wcześniej prześcia międzywymiarowego uniemożliwiając tym samym wykorzystanie metod DFT do opisu układów o silnym charakterze kwazi-2D lub kwazi-1D. Problem leży w konstrukcji standardowych funkcjonałów energii wymiennie-korelacyjnej, których nie można bezpośrednio zastosować w reżimach niskowymiarowych, ze względu na różne ograniczenia konstrukcyjne. Dlatego też, prawidłowy opis prześcia międzywymiarowego nadal pozostaje jednym z najtrudniejszych, nierozwiązanych problemów w DFT.

Powyższy teoretyczno-obliczeniowy projekt może otworzyć nowe obszary badań o dużym znaczeniu naukowym. Wyniki planowanego projektu wyjaśnią w jaki sposób oddziaływania chemiczne zależą od ω , pozwolą przewidzieć zachowanie systemów skończonych poddanych ograniczeniu przestrzennemu oraz możliwe zastosowania eksperymentalne. Ponadto analiza z wykorzystaniem różnych metod teoretycznych może przewidzieć wiele nowych właściwości fizykochemicznych rozważanych układów, np. zmianę reaktywności atomów i cząsteczek.