

Modeling electron density changes due to noncovalent interactions using symmetry-adapted perturbation theory

Układy molekularne, choć w wielu przypadkach elektrycznie neutralne, oddziałują ze sobą poprzez słabe siły międzycząsteczkowe, znane również jako siły van der Waalsa. Powstają one, ponieważ gęstość ładunku związana z jądrami i elektronami danej cząsteczki ma tendencję do fluktuacji i zmian w wyniku obecności gęstości ładunku innych cząsteczek. Efekty te odgrywają istotną rolę w wielu zjawiskach fizycznych, chemicznych i biologicznych. Są one odpowiedzialne za napięcie powierzchniowe płynów, są niezbędne do tworzenia kryształów molekularnych i regulują oddziaływanie leków z biomolekułami. Badanie interakcji międzymolekularnych zwykle polega na obliczeniach energii oddziaływania. Ten projekt natomiast skupia się na opracowaniu metody teoretycznej *ab initio* służącej do bezpośrednich obliczeń zmian gęstości elektronowej spowodowanych oddziaływaniami międzycząsteczkowymi.

Głównym naukowym celem projektu jest stworzenie nowatorskiej metody teoretycznej inspirowanej rachunkiem zaburzeń o adaptowanej symetrii (ang. *symmetry-adapted perturbation theory* (SAPT)) i koncentrującej się nie na obliczeniach energii oddziaływania, ale na wywołanych oddziaływaniami zmianach w tzw. jednoelektronowych zredukowanych macierzach gęstości (ang. *one-electron reduced density matrix* (1-RDM)). Są to dobrze zdefiniowane wielkości używane w kwantowych teoriach dla układów molekularnych. Na ich podstawie można uzyskać wiele istotnych informacji o układzie, np. ich znajomość umożliwia obliczenie właściwości molekularnych, takich jak momenty dipolowe. Dodatkowo mogą one zostać wykorzystane do otrzymania gęstości elektronowej układu, która to opisuje gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w danym punkcie przestrzeni wokół jąder cząsteczki. Ponadto, gęstość elektronową można zwizualizować w przestrzeni 3D wykreślając jej izopowierzchnie. Zmiany gęstości wywołane oddziaływaniem, badane w ramach tego projektu, można wykreślić w podobny sposób. Pozwala to na wizualną analizę wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych na układy molekularne.

Co więcej, oparcie metody na podstawie rachunku zaburzeń o adaptowanej symetrii ma dodatkowe zalety, ponieważ umożliwia uzyskanie dalszego głębszego wglądu i zrozumienia badanych oddziaływań. Jest tak ponieważ w metodzie SAPT, oraz metodach na niej opartych, występuje naturalnie pojawiający się podział wynikających z niej poprawek na wyrażenia posiadające dobrze uzasadnioną interpretację fizyczną. Wyrażenia te można podzielić na cztery rodzaje: (i) oddziaływania elektrostatyczne między statycznymi multipolami monomerów, mogą one mieć charakter zarówno przyciągający jak i odpychający; (ii) odpychające oddziaływania wymienne – związane z odpychaniem walencyjnym; (iii) przyciągające oddziaływania między statycznymi i indukowanymi multipolami oraz (iv) oddziaływania dyspersyjne, które występują z powodu tworzenia się chwilowych multipoli na oddziałujących monomerach. Badania prowadzone w ramach tego projektu mogą pozwolić na bezpośrednie, wywodzące się z zasad pierwszych, analityczne, trójwymiarowe wizualne reprezentacje odpowiadające wspomnianym wkładom do oddziaływań międzycząsteczkowych.