

Poza standardowe DFT: zaawansowane metody korelacyjne oparte na formalizmie połączenia adiabatyicznego

Celem tego projektu jest opracowanie nowej generacji metod i narzędzi matematycznych, które pozwolą naukowcom dokładniej i efektywniej przewidywać zachowanie elektronów w atomach, cząsteczkach i materiałach, niż jest to możliwe obecnie. Metody te będą opracowane w ramach teorii funkcjonału gęstości (DFT) w formalizmie Kohn–Shama (KS-DFT), jednej z najczęściej stosowanych metod obliczeniowych we współczesnej chemii, fizyce i nauce o materiałach. KS-DFT umożliwia komputerowe modelowanie złożonych układów, ograniczając potrzebę przeprowadzania kosztownych i czasochłonnych eksperymentów, i odgrywa kluczową rolę w projektowaniu nowych materiałów, katalizatorów, baterii, ogniw słonecznych oraz leków.

Dokładność KS-DFT zależy od tzw. funkcjonałów wymiennie-korelacyjnych, które opisują, w jaki sposób elektrony oddziałują i poruszają się wspólnie w układzie wieloelektronowym (np. w cząsteczkach wodoru czy wody). Na przestrzeni lat opracowano wiele coraz bardziej zaawansowanych funkcjonałów, w tym hybrydowe i podwójnie hybrydowe, a także modele oparte na tzw. formalizmie połączenia adiabatyicznego (AC), który łączy słaby i silny reżim oddziaływań elektronowych. Na szczególną uwagę zasługuje to ostatnie podejście, ponieważ daje nadzieję na konstrukcję metod możliwych do zastosowania zarówno w chemii kwantowej, jak i fizyce ciała stałego, gdzie standardowe metody drugiego rzędu często zawodzą (np. w układach metalicznych).

Niemniej jednak obecne metody AC wykazują systematyczne ograniczenia. Mogą one przeszacowywać energię korelacji, zbyt mocno zależeć od szczegółów technicznych obliczeń lub opierać się na nadmiernie uproszczonych opisach sytuacji, w których elektrony oddziałują bardzo silnie jak ma to miejsce przy rozciągniętych lub zrywających się wiązaniach chemicznych albo w złożonych układach metali przejściowych. W rezultacie dostępne obecnie metody nie zapewniają jednolicie wysokiej dokładności dla wszystkich typów wiązań i materiałów.

Projekt ten odpowiada na te ograniczenia poprzez ponowne przemyślenie dwóch kluczowych elementów, które leżą u podstaw nowoczesnych funkcjonałów AC. Po pierwsze, przeformułujemy "słabo oddziałujący" koniec teorii, który określa zachowanie metody w reżimie niewielkiej korelacji elektronowej. Zbadamy nowe sposoby definiowania hamiltonianu początkowego obliczeń, inspirowane udanymi, lecz dotąd rozwijanymi osobno podejściami teorii funkcji falowej oraz tzw. *ab initio* DFT. Oczekuje się, że pozwoli to ograniczyć chroniczne przeszacowanie korelacji obecne w wielu istniejących modelach i zapewnić bardziej realistyczny kształt krzywej połączenia adiabatyicznego. Po drugie, skonstruujemy ulepszone modele dla "silnie oddziałującego" limitu, w którym elektrony możliwie najbardziej unikają siebie nawzajem, a ich ruch jest silnie skorelowany. Wykorzystując nowoczesne koncepcje lokalizacji elektronów i teorii ściśle skorelowanych elektronów, zaprojektujemy nowe wzory lepiej opisujące zrywanie wiązań i inne trudne przypadki silnej korelacji.

Po udoskonaleniu obu końców teorii połączymy je w nową rodzinę funkcjonałów wymiennie-korelacyjnych, które płynnie łączą słaby, umiarkowany i silny reżim korelacji. Oczekuje się, że nowe metody zapewnią bardziej zrównoważone i wiarygodne przewidywania w szerokim zakresie zastosowań od termochemii i oddziaływań niekowalencyjnych po chemię metali przejściowych i układy silnie skorelowane. Jednocześnie będą zaprojektowane tak, aby pozostały obliczeniowo przystępne i możliwe do zaimplementowania w powszechnie stosowanych, otwartoźródłowych programach chemii kwantowej, takich jak PySCF i Psi4.

Wszystkie opracowane metody zostaną zaimplementowane, przetestowane i publicznie udostępnione za pośrednictwem nowoczesnych bibliotek programistycznych, aby naukowcy na całym świecie mogli z nich korzystać w swojej pracy. Oczekiwany rezultatem projektu jest zestaw solidnych, nowej generacji narzędzi DFT, które znacząco poprawią możliwości predykcyjne symulacji komputerowych cząsteczek i materiałów. W dłuższej perspektywie osiągnięcia te wesprą rozwój nowych technologii w obszarach takich jak magazynowanie i konwersja energii, zielona chemia oraz zaawansowane materiały funkcjonalne.