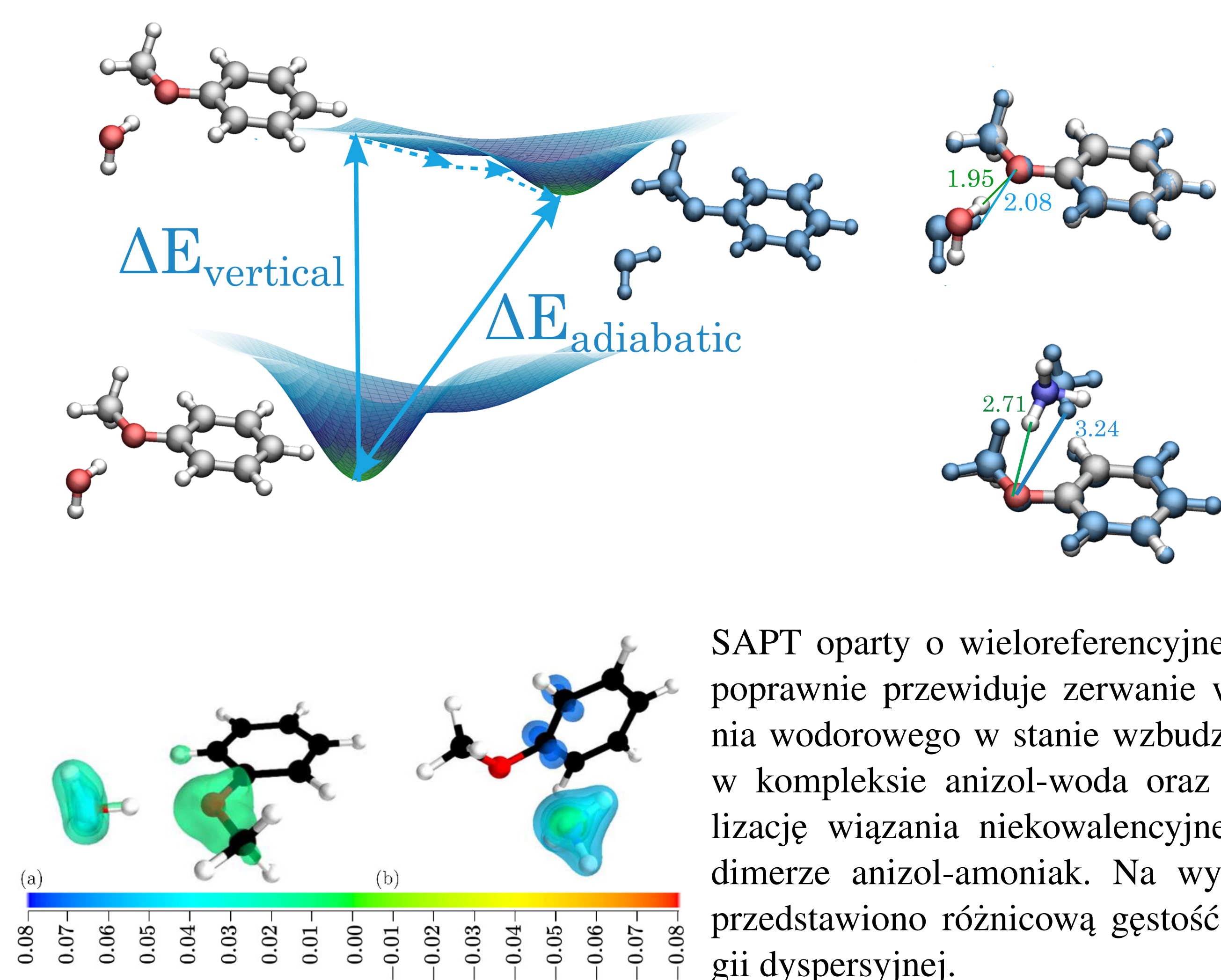


Kwantowo-chemiczne modelowanie kryształów molekularnych oraz dimerów niekowalencyjnych w elektronowych stanach wzbudzonych

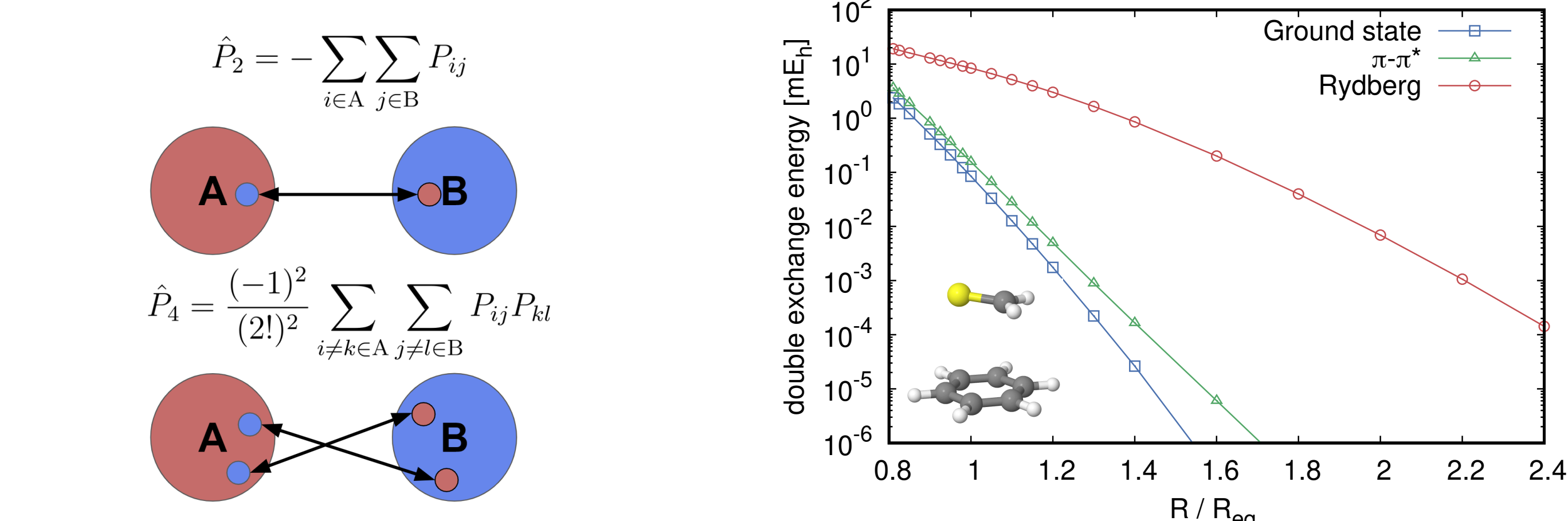
- K. N. Pham, M. Modrzejewski, J. Klimeř, *Contributions beyond direct random-phase approximation in the binding energy of solid ethane, ethylene, and acetylene*, J. Chem. Phys. 160, 224101 (2024)
- A. Krzemińska, M. Biczysko, K. Pernal, M. Hapka, *Anisole-water and anisole-ammonia complexes in ground and excited (S_1) states: a multiconfigurational SAPT study*, J. Phys. Chem. A 128, 8816 (2024)
- M. Hapka, E. Pastorzak, K. Pernal, *Self-adapting short-range correlation functional for complete active space-based approximations*, J. Phys. Chem. A 128, 33, 7013 (2024)
- Źródła finansowania: NCN Sonata 2021/43/D/ST4/02762 Michał Hapka – Rachunek zaburzeń o adaptowanej symetrii dla kompleksów w stanach wzbudzonych, 587 400 zł

Oddziaływania w stanach wzbudzonych i układach silnie skorelowanych

Dr Michał Hapka, Dominik Cieřliński Opis oddziaływań niekowalencyjnych, w których uczestniczą cząsteczki w stanach wzbudzonych lub cząsteczki o zdegenerowanych poziomach elektronowych stanowi wyzwanie dla współczesnych metod chemii kwantowej. Opracowaliśmy wariant rachunku zaburzeń o adaptowanej symetrii (SAPT) oparty o wielowyznacznikowe funkcje falowe, który pozwala na obliczenia energii oddziaływania w tego typu układach. Pozwoliło to, m.in. wykazać istotną rolę oddziaływań dyspersyjnych w stabilizacji kompleksów w stanach wzbudzonych typu $\pi - \pi^*$. Poniżej prezentujemy analizę oddziaływań w dwóch kompleksach modelowych dla procesu mikrosolwatacji w stanach podstawowych i wzbudzonych: anizol-woda oraz anizol-amoniak.

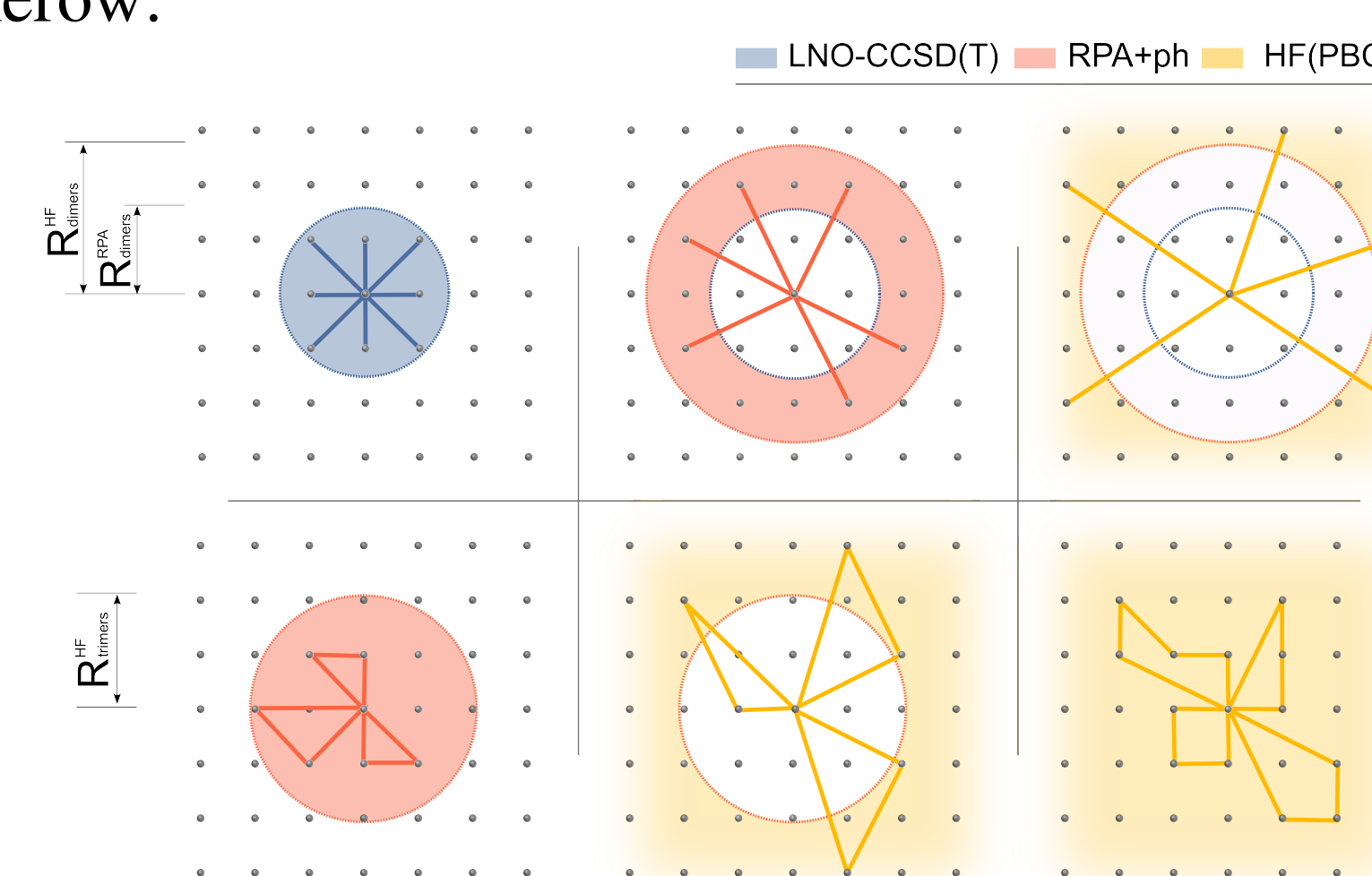


Opracowaliśmy nową metodę uwzględniania efektów tunelowania elektronów między oddziałującymi podukładami (energia wymienna) w dimerach wzbudzonych elektronowo.

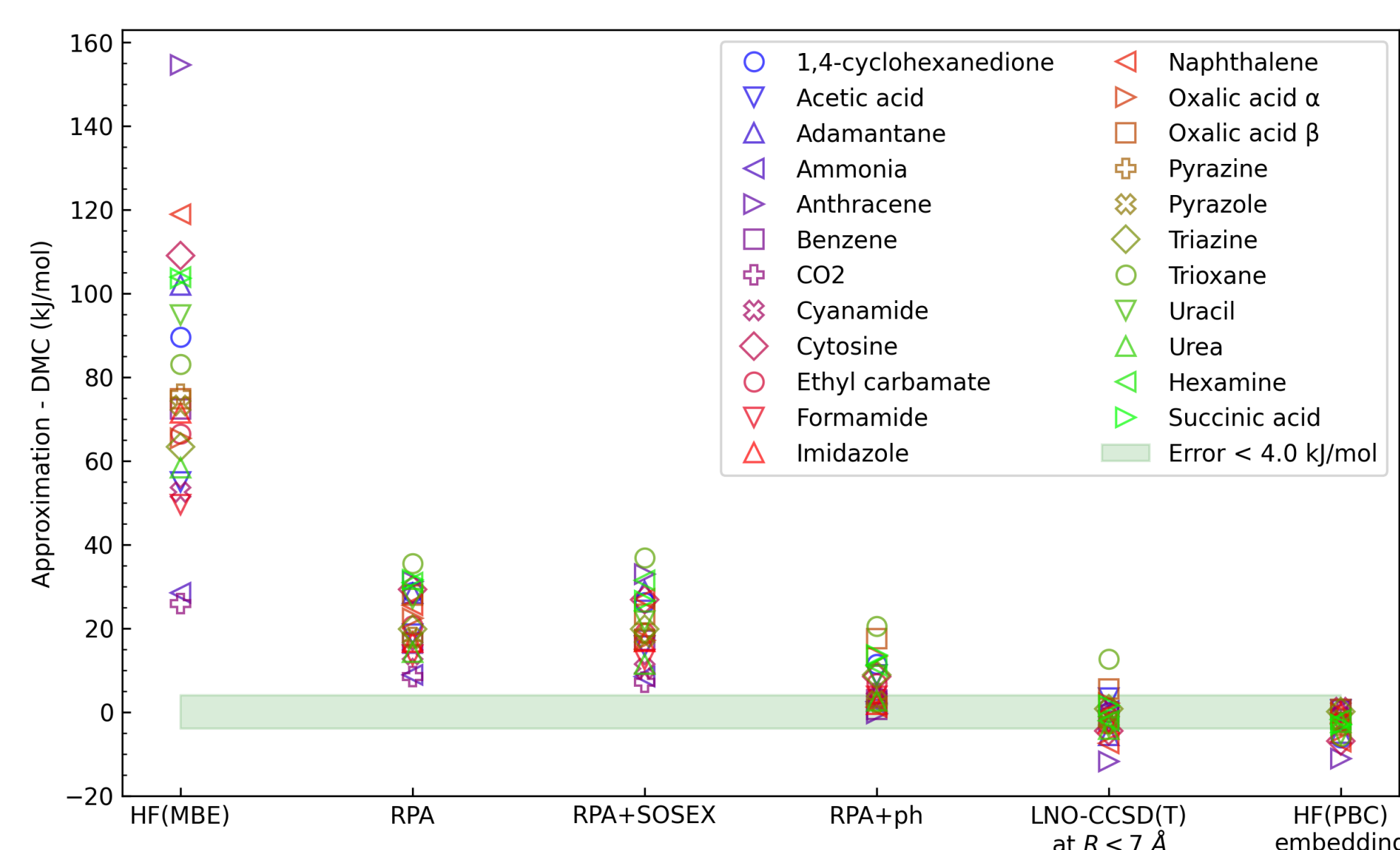


Wielopoziomowe metody korelacji elektronowej w kryształach molekularnych

Dr Marcin Modrzejewski, Krystyna Syty Kwantowo-chemiczne przewidywanie struktury i własności termodynamicznych kryształów molekularnych jest jednym z największych wyzwań chemii teoretycznej. Trudność wynika tu z faktu, że konkurujące ze sobą struktury, które należy uporządkować różnią się od siebie o zaledwie kilka kilojouli na mol. Wynik obliczeń zależy od wiernego odtworzenia wpływu korelacji elektronowej na oddziaływania niekowalencyjne w układzie periodycznym. Dotychczas były tu wykorzystywane prawie wyłącznie metody funkcjonału gęstości elektronowej (DFT), ale przyszłość należy do metod funkcji falowej, które oferują - w odróżnieniu od DFT - systematyczne zbieganie do dokładnego wyniku. W naszej pracy stosujemy przybliżenia funkcji falowej sprzężonych klastków o różnym stopniu zaawansowania w różnych częściach układu. Aby wyjaśnić naszą metodologię, rozważmy energię sieci krystalicznej podzieloną na wkłady od relaksacji geometrii, energii oddziaływań niekowalencyjnych w parach cząsteczek oraz energie nieaddytywne oddziaływań w trójkach i większych klastkach cząsteczek. Po zdefiniowaniu odpowiednich promieni odcięcia, w powyższym rozwinięciu możemy zastosować różne poziomy teorii struktury elektronowej dla różnych części układu. Na przykład drogę przybliżenie CCSD(T) dla bliskich dimerów i tanie przybliżenie RPA dla dalekich dimerów i dla trimerów:



W ten sposób opisaliśmy oddziaływania między centralną molekułą a siecią krystaliczną za pomocą metod funkcji falowej. Włączając kolejne elementy tego modelu teoretycznego widzimy, jak przewidywane energie sieci zbiegają do najdokładniejszych dostępnych obecnie wartości obliczonych za pomocą diffusion Monte Carlo:



Wprowadzona w ten sposób metoda wielopoziomowego modelowania kryształów molekularnych pozwala na przeprowadzenie skorelowanych obliczeń w skali większej niż dotychczas oraz - przede wszystkim - podnie oszacowania błędów w wynikach obliczenia wykorzystywanej metodologii DFT.

