

Praktycznie wszystkie zjawiska chemiczne i fizyczne, w których główną rolę odgrywają atomy i cząsteczki, są konsekwencją oddziaływań elektrostatycznych. Oddziaływania te przejawiają się w dwóch różnorodnych formach, co jest całkiem zaskakujące biorąc pod uwagę strukturalną prostotę sił kulombowskich (które zależą tylko od wzajemnych ładunków i odległości między ładunkami) i niewielką różnorodność cząstek (elektrony i jadra atomowe), które tym oddziaływaniom podlegają. Najsilniejsze przejawy tych oddziaływań, polegające na uwspólnieniu chmur elektronowych pomiędzy siedzącymi atomami, nazywane są wiązaniami chemicznymi. Ich siła i trwałość w dużym stopniu są zdeterminowane przez konfigurację atomów uczestniczących w tym procesie. Dla niektórych z atomów (np. azotu, tlenu czy węgla), efekty energetyczne uwspólniania chmur elektronowych są szczególnie duże; dla innych z kolei (np. dla gazów szlachetnych czy tlenku wodoru), bardzo małe. Uwspólnianie chmur elektronowych pomiędzy atomami poprzez tworzenie pewnych przestrzennych konfiguracji atomów (zwanymi molekułami), zachodzi aż do momentu, w którym zysk energetyczny polegający na obniżeniu energii układu osiągnie pewne lokalne minimum na mapie energii potencjalnej. Stabilność molekuli, a także ich zdolność do podlegania określonym reakcjom fizycznym (jak na przykład jonizacja) i chemicznym (jak na przykład izomeryzacja czy dysocjacja) są w dużym stopniu zdeterminowane kształtem mapy energii potencjalnej w sąsiedztwie lokalnych minimów odpowiadającym równowagowym strukturom molekuli. Okazuje się, że takie trwałe i stabilne układy chemiczne (t.j. cząsteczki) mogą znowu oddziaływać między sobą poprzez analogiczne uwspólnianie chmur elektronowych i prowadzi do dalszych reakcji chemicznych (np. dimeryzacji $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ lub reakcji podstawienia $\text{AB} + \text{CD} \rightarrow \text{AD} + \text{BC}$) lub procesów fizycznych (solwatacja lub kondensacja). Procesy fizyczne tego typu, zwane zwyczajowo oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, prowadzą do niewielkich zysków energetycznych, lecz ich wielkość i wszechobecność powoduje powstawanie różnorodnych nowych struktur i zjawisk molekularnych, takich jak dimeryzacja i formacja klastrów w fazie gazowej, kondensacja gazów do cieczy, formacja kryształów molekularnych oraz wielu innych interesujących zjawisk. Zazwyczaj zakłada się, że zjawiska te są zdominowane oddziaływaniami dwuciałowymi polegającymi na braniu pod uwagę jednocześnie nie tylko par cząstek i efektywne modelowanie takich zjawisk może odbywać się za pomocą efektywnych potencjałów dwuciałowych. Rzeczywiście, dla dużej klasy zjawisk i materiałów wnioskowanie takie wydaje się zasadne i nie prowadzi do dużych błędów w opisie takich systemów poprzez zaniedbanie członów oddziaływań między trzema i więcej cząstkami. Niemniej jednak, istnieje duża klasa układów, dla których zaniedbanie oddziaływań wielociałowych nie tylko prowadzi do ilościowo błędnych wniosków, lecz pomija zupełnie ważne aspekty naszej wiedzy o układach opartych na molekularnych oddziaływaniach międzycząsteczkowych i prowadzi do jakoś ciwo niewłaściwych przewidywań. Dobrymi przykładami tutaj mogą być opis wody w stanie ciekłym i przewidywanie struktury kryształów molekularnych. W przypadku ciekłej wody dość dobrze wiadomo, że oddziaływania dwuciałowe modelują zaledwie około 80% całkowitych oddziaływań. Zaniedbanie efektów wielociałowych może powodować błędy w modelowanych temperaturach wrzenia i zamarzania rzędu dziesiątek stopni Celsjusza. Biorąc pod uwagę fakt, że woda jest głównym mediatorem reakcji chemicznych zachodzących w organizmach żywych i że zazwyczaj reakcje te odbywają się w bardzo wąskim zakresie temperatur (rzędu 3-5 stopni Celsjusza z większymi odchyleniami prowadzącymi nawet do obumarcia tych organizmów), nie wystarczy w opisie ciekłej wody prowadzić do błędów rzędu kilkudziesięciu stopni Celsjusza w praktyce dyskwalifikując obecne metody modelowania takich systemów. W przypadku kryształów molekularnych zbudowanych z cząstek organicznych sytuacja jest na ogół inna. Oddziaływania dwuciałowe są odpowiedzialne zazwyczaj za ok. 95% całkowitego efektu energetycznego i w zasadzie oddziaływania trójciałowe i wyższe mogłyby zostać bezpiecznie pominięte w procesie modelowania teoretycznego, gdyby nie fakt, że istnieje bardzo wiele różnych, prawie równoważnych energetycznie sposobów upakowania molekuli (tzw. odmian polimorficznych) w kryształach molekularnych i właśnie tylko bardzo dokładne obliczenia niezaniebujące wyszczególnieniem efektów wielociałowych są w stanie przewidzieć poprawnie względnie różnic w energii pomiędzy różnymi fazami polimorficznymi, a co za tym idzie przewidzieć najbardziej stabilną z tych faz w naturalny sposób preferowaną przez naturę. Biorąc pod uwagę fakt, że kryształy molekularne i, ogólnie rzecz biorąc, agregaty molekularne są materiałem, na którym opiera się większość nowoczesnych rozwiązań nanotechnologicznych, opracowanie metody efektywnej i dokładnej uwzględnienia efektów wielociałowych w opisie tych systemów wydaje się jednym z priorytetów teoretycznego modelowania molekuli i układów molekularnych.

W bieżącym wniosku proponujemy opracowanie metodologii badań oddziaływań wielocząsteczkowych, która doprowadzi do stworzenia dokładnej bazy danych o takich oddziaływaniach w różnego typu układach molekularnych. Bezpośrednim zastosowaniem opracowanej w ten sposób bazy danych będzie krytyczna ewaluacja dostępnych metod chemii kwantowej pod kątem ich przydatności do opisu efektów wielociałowych w agregatach molekularnych, a także próba stworzenia nowej techniki symulacyjnej, która pozwoli na szybkie i dokładne przewidywania efektów energetycznych związanych z takimi oddziaływaniami. Szczegóły teoretyczne takiej techniki, będące naturalnym rozszerzeniem istniejących modeli stosowanych dla oddziaływań dwuciałowych, są omówione w tekście wniosku. Następnym krokiem naszych badań będzie zastosowanie opracowanej techniki do badania różnych układów molekularnych, dla których efekty wielociałowe odgrywają istotną rolę. Aplikacje te będą miały głównie na celu wykazanie przydatności opracowanej metody do praktycznych jej zastosowań w nanotechnologii i komputerowym modelowaniu procesów fizycznych. Mamy nadzieję, że technologia obliczeniowa wypracowana w ten sposób znajdzie szerokie zastosowanie w inżynierii molekularnej opartej na metodach chemii kwantowej i doprowadzi do wielu nowych odkryć w tej dziedzinie.