

Opracowanie nowych metod obliczeniowych dla oddziaływań molekularnych w układach o charakterze wieloreferencyjnym

Głównym zadaniem współczesnej chemii teoretycznej jest wyjaśnianie wyników doświadczeń i powiązanie ich ze znanymi prawami fizyki. Przykładem sukcesu chemii teoretycznej są wiązania kowalencyjne zdefiniowane jako “obszary stosunkowo wysokiej gęstości elektronowej między jądrami atomowymi, które powstają przynajmniej w części w wyniku uwspólnienia elektronów i wytwarzające przyciąganie oraz charakterystyczną odległość między jądrami.”¹ Takie wiązania są jasno zdefiniowane i dobrze opisywane, zarówno ilościowo jak i jakościowo, przez metody chemii teoretycznej.

Poza wiązaniami kowalencyjnymi istnieje też szeroka klasa innych oddziaływań, znanych jako „oddziaływania niekowalencyjne”. Choć słabsze od wiązań kowalencyjnych, niekowalencyjne są równie powszechne w przyrodzie. Są one odpowiedzialne za ciekły i stały stan skupienia materii, nadają DNA kształt helisy i decydują o nadcząsteczkowych strukturach białek.

Choć jeszcze niedawno opis ilościowy tych słabych (w porównaniu z kowalencyjnymi) oddziaływań był dużym wyzwaniem dla chemii kwantowej, współczesne metody obliczeniowe coraz lepiej radzą sobie z tym zadaniem. Wciąż jednak zrozumienie i rozróżnianie różnych typów wiązań należących do tej szerokiej klasy jest bardzo trudne.

Jedną z najpopularniejszych – i najbardziej dokładnych – w tej grupie metod jest SAPT, rachunek zaburzeń o adaptowanej symetrii. Umożliwia on obliczanie i rozkład energii oddziaływania pomiędzy dwoma cząsteczkami na człony o ściśle zdefiniowanym znaczeniu, tj. elektrostatyczny, wymienny, dyspersyjny czy indukcyjny. To pozwala np. na identyfikację oddziaływania pomiędzy atomami gazów szlachetnych jako siły van der Waalsa, a pomiędzy cząsteczkami wody – jako oddziaływania o pochodzeniu głównie elektrostatycznym. Taki „wgląd” w oddziaływania międzycząsteczkowe jest bardzo cenny dla interpretacji i przewidywania wyników eksperymentów, a często pomaga także w tworzeniu nowych, mało kosztownych metod obliczeniowych.

Niestety, obszar stosowalności metod SAPT jest ograniczony do tzw. układów jednoreferencyjnych. Oznacza to, że większość układów silnie skorelowanych i cząsteczki w których dochodzi do zrywania wiązań są dla SAPT niedostępne. Wyklucza to opis układów w trakcie reakcji chemicznych, a to z kolei ogranicza nasze możliwości zrozumienia roli oddziaływań niekowalencyjnych w przebiegu reakcji chemicznych.

Proponujemy metody obliczeniowe pozbawione tych ograniczeń. Oczekujemy, że dzięki nim możliwe będzie lepsze zrozumienie reakcji chemicznych, procesów katalizy oraz adsorpcji i że umocnią one więź pomiędzy teorią i eksperymentem.

¹ PAC, 1994, 66, 1077 (*Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994)*), str. 1101