

Niekowalencyjne oddziaływania międzycząsteczkowe choć bardzo słabe, determinują wiele procesów fizykochemicznych takich jak agregacja molekuł, solwatacja, oraz własności makroskopowe jak np. lepkość. Wiele reakcji chemicznych rozpoczyna się, gdy molekuły doświadczają sił przyciągania między nimi, dlatego umiejętność opisania tych sił jest ważna dla zrozumienia wielu zjawisk w chemii i fizyce molekularnej. Innymi słowy, dynamiką procesów chemicznych rządzi kształt powierzchni energii potencjalnej układu. Choć energia oddziaływania jest łatwa do zdefiniowania, jako różnica energii „superukładu”, który zawiera dwie molekuły oraz sumy energii dwóch molekuł w nieskończonym oddaleniu od siebie, praktyka pokazuje że stosowanie bezpośredniej definicji energii oddziaływania nie jest proste, z uwagi na to że energia oddziaływania jest wiele rzędów wielkości mniejsza niż wartości które trzeba odjąć od siebie. Możliwość obliczania energii oddziaływania bezpośrednio z funkcji falowej monomerów byłaby najbardziej pożądanym rozwiązaniem, z uwagi na niższy koszt obliczeniowy i dobrą kontrolę dokładności obliczeń. Do tego służy tzw. rachunek zaburzeń o adaptowanej symetrii, znany w środowisku pod akronimem SAPT, który jako „zerową” funkcję falową zakłada produkt funkcji falowych oddziałujących molekuł. SAPT dodatkowo wymusza na startowej funkcji falowej prawidłową symetrię wymiany elektronów, które są nierozróżnialne między sobą. Na bazie tego rachunku zaburzeń powstała metoda, która stosuje się z doskonałymi rezultatami do badania oddziaływań między cząsteczkami: doskonale opisuje ona powierzchnie oddziaływania małych układów molekularnych, takich jak składniki atmosfery, jak i oddziaływania dużych molekuł w kryształach molekularnych. To co wciąż sprawia dużo problemów teoretykom to oddziaływania molekuł niestabilnych, rodników oraz molekuł w stanach wzbudzonych. Takich sytuacji w przyrodzie jest bardzo wiele: tlen w atmosferze jest taką właśnie molekułą, a w przypadku reakcji chemicznych zawsze mamy do czynienia z oddziaływaniami fragmentów molekuł ze sobą.

W tym projekcie zajmiemy się rozwojem nowych teorii które pozwolą na jednocześnie poprawny opis niekowalencyjnych oddziaływań międzycząsteczkowych w sytuacji gdy cząsteczki oddziałujące łatwo polaryzują się, wymieniają ładunkiem (czyli zachodzi tzw. charge-transfer) bądź też znajdują się w stanach wzbudzonych równocześnie oddziałując z inną molekułą (na przykład rozpuszczalnikiem, gazem atmosferycznym). Jednym z najtrudniejszych zadań jest poprawny opis tzw. efektów indukcyjnych w układzie, czyli zjawiska polaryzowania się wzajemnego molekuł pod wpływem ładunków jakie same tworzą. Ponadto rozwinemy teorię oddziaływania molekuł tak, by można było ją stosować do sytuacji gdy jedna z nich jest w stanie (kwazi)zdegenerowanym, czyli gdy energie sąsiednich stanów molekuły oddzielone są bardzo małą przerwą energetyczną, jak również wtedy gdy elektron pomiędzy układami przemieszcza się (zachodzi tzw. *charge transfer*). Podamy również nowe sformułowanie teorii własności molekuł (takich jak na przykład moment dipolowy) które zachodzą pod wpływem oddziaływania. Własności takie są kluczowe do opisu widm molekuł i ich oddziaływania ze światłem.

Końcowa część projektu obejmuje zastosowania wprowadzonych teorii do badania powierzchni energii potencjalnej w układach o znaczeniu astrochemicznym, takim jak na przykład zderzenia wodoru z jono-rodnikiem OH^+ oraz rodnika OH lub SH z organicznymi molekułami - badania te mają fundamentalne znaczenie ze względu na mechanizmy powstawania wody w przestrzeni kosmicznej. Ponadto w ramach zastosowań nowych teorii zajmiemy się oddziaływaniem tlenu w stanie wzbudzonym elektronowym z innymi molekułami będącymi w atmosferze, w szczególności z CO_2 .