

Metody chemii kwantowej, pomimo kilku dekad intensywnego rozwoju, wciąż zmagają się z problemem silnej korelacji elektronowej. Można by sądzić, że problemy chemiczne nie są związane z silnie skorelowanymi elektronami i da się je opisać metodami teoretycznymi zakładającymi korelację słabą. Tak jednak nie jest, gdyż silna korelacja elektronowa jest wszechobecna w chemii i decyduje o przebiegu procesu pęknięcia wiązań chemicznych, procesów fotochemicznych, reakcji cząsteczek zawierających metale ciężkie czy metale przejściowe. Te ostatnie obecne są w cząsteczkach o biologicznym znaczeniu.

Do opisu wspomnianych wyżej zagadnień niezbędne są metody kwantowochemiczne, które opierają się na złożonej funkcji falowej, tak zwanej funkcji wieloreferencyjnej, będącej kombinacją liniową pewnej liczby wyznaczników Slatera. W ostatnich latach nastąpił ogromny postęp w rozwoju obliczeniowych metod wieloreferencyjnych, dzięki czemu możliwy jest opis kwantowy cząsteczek zawierających dziesiątki silnie skorelowanych elektronów. Wszystkie metody wieloreferencyjne mają jednak pewien defekt – w dużej mierze pomijają tak zwaną dynamiczną korelację elektronową.

Uwzględnienie energii korelacji dynamicznej jest konieczne, gdyż bez niej wyniki otrzymywane z przewidywań teoretycznych mogą być nie tylko niedokładne, ale wręcz błędne jakościowo. W praktyce, jedynym narzędziem teoretycznym pozwalającym wyposażyć metody wieloreferencyjne w korelację dynamiczną była do niedawna teoria perturbacyjna. Energia korelacji dynamicznej otrzymywana perturbacyjnie jest często zbyt niedokładna, obciążona problemami tzw. stanów intruderów. Dodatkowo, duży koszt obliczeniowy metod perturbacyjnych nie pozwala na zastosowanie ich do opisu więcej niż ok. 30 elektronów silnie skorelowanych.

W proponowanym przez nas projekcie panujemy rozwinięcie metod obliczeniowych korelacji dynamicznej, które nie będą oparte o rachunek perturbacyjny. Metody te wyprowadzone zostaną z tak zwanego połączenia adiabaticznego w przybliżeniu cząstka-cząstka. Będą one efektywniejsze obliczeniowo od metod perturbacyjnych i wolne od ograniczeń tych ostatnich. W połączeniu z zaawansowanymi metodami wieloreferencyjnymi, pozwolą na pokonanie bariery kilkudziesięciu silnie skorelowanych elektronów w układzie. W drugiej części projektu planowany jest rozwój unikalnego funkcjonału korelacyjnego gęstości, który dostosuje się do użytej wraz z nim metody wieloreferencyjnej i automatycznie odtworzy brakującą część energii korelacyjnej.

Powstałe metody umożliwią przeprowadzenie dokładnych obliczeń dla trudnych układów wieloreferencyjnych, których struktura elektronowa pozostaje dyskusyjna. W dalszej perspektywie, nowo powstałe podejścia obliczeniowe pozwolą badać energetykę cząsteczek niedostępnych dla istniejących metod.