

## Rozszerzenie metody Random-Phase Approximation i jej efektywne uwzględnienie korelacji elektronowej

Grzegorz Hieronim Czekąło

Kierownik: **dr Marcin Modrzejewski**

Oddziaływania niekowalencyjne van der Waalsa lub oddziaływania dyspersyjne są wszechobecne i występują we wszystkich układach chemicznych. Często nie tylko odpowiadają za drobny wkład do energii, ale decydują o stabilności całych cząsteczek. Wyraźnie ilustruje to przypadek podwójnej helisy DNA.[1] Oddziaływania dyspersyjne są z natury kwantowo-mechaniczne i wynikają z korelacji ruchu elektronów. Obecnie stosowane metody chemii teoretycznej do wyznaczania energii tych oddziaływań posiadają szereg wad uniemożliwiających ich stosowanie dla dużych układów. Nie uwzględniają efektów nieaddytywnych (MP2, DFT), wymagają zewnętrznych poprawek (DFT) lub są zbyt kosztowne obliczeniowo (CCSD(T)).[2] Kandydatem do rozwiązania tego problemu jest zaproponowany przez nas wariant metody Random-Phase Approximation (RPA) z poprawkami. Zaletą wspomnianego podejścia jest ugruntowany fizycznie sens dodawanych korekt oraz elastyczność wyboru stanu referencyjnego.[3] Główną motywacją projektu jest możliwość teoretycznego przewidywania najbardziej stabilnych form polimorficznych kryształów molekularnych. Różnice energetyczne w przypadku takich struktur mogą wynosić zaledwie 1 kJ/mol. Ma to szczególnie istotne znaczenie w projektowaniu farmaceutyków i nowych materiałów, a nawet w badaniu form geologicznych jak klatraty metanu.[4] Testowe obliczenia przeprowadzono dla zbioru cząsteczek reprezentujących szerokie spektrum możliwych oddziaływań. Znalazły się w nim również duże układy jak kryształy prostych węglowodorów oraz klatrat wody. Zebrane dane porównano z wiarygodnymi wynikami wzorcowymi na wysokim poziomie teorii.

### Literatura:

- [1] J. Černý, M. Kabeláč, and P. Hobza, "Double-Helical  $\rightarrow$  Ladder Structural Transition in the B-DNA is Induced by a Loss of Dispersion Energy," *J Am Chem Soc*, vol. 130, no. 47, pp. 16055–16059, Nov. 2008, doi: 10.1021/ja805428q.
- [2] J. Hermann, R. A. DiStasio, and A. Tkatchenko, "First-Principles Models for van der Waals Interactions in Molecules and Materials: Concepts, Theory, and Applications," *Chem Rev*, vol. 117, no. 6, pp. 4714–4758, Mar. 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00446.
- [3] D. Cieśliński, A. M. Tucholska, and M. Modrzejewski, "Post-Kohn–Sham Random-Phase Approximation and Correction Terms in the Expectation-Value Coupled-Cluster Formulation," *J Chem Theory Comput*, vol. 19, no. 19, pp. 6619–6631, Oct. 2023, doi: 10.1021/acs.jctc.3c00496.
- [4] M. Modrzejewski, S. Yourdkhani, S. Śmiga, and J. Klimeš, "Random-Phase Approximation in Many-Body Noncovalent Systems: Methane in a Dodecahedral Water Cage," *J Chem Theory Comput*, vol. 17, no. 2, pp. 804–817, Feb. 2021, doi: 10.1021/acs.jctc.0c00966.