

Wojciech Bartkowiak

***Kwantowo-chemiczne badania
wpływu rozpuszczalnika
na spektroskopowe i nieliniowe
własności optyczne
cząsteczek chemicznych***

Praca doktorska wykonana
w Zakładzie Chemii Kwantowej
Instytutu Chemii
Fizycznej i Teoretycznej
Politechniki Wrocławskiej
pod kierunkiem
dr hab. Józefa Lipińskiego,
profesora Politechniki Wrocławskiej

Wrocław 1998

*Składam podziękowania Panu Profesorowi
Józefowi Lipińskiemu za opiekę naukową i
bardzo życzliwą pomoc udzieloną mi w trakcie
wykonywania niniejszej pracy oraz Panu
Profesorowi Henrykowi Chojnackiemu za
opiekę i wszechstronną pomoc podczas
odbywania studiów doktoranckich.*

Spis treści

Wprowadzenie	4
1. Przegląd metod chemii kwantowej uwzględniających efekty rozpuszczalnikowe	5
1.1 <i>Modele ciągle rozpuszczalnika w ujęciu klasycznym</i>	6
1.1.1 Model Borna solwatowanego jonu	8
1.1.2 Model Onsagera-Kirkwooda	9
1.2 <i>Modele ciągle w obliczeniach kwantowo-chemicznych</i>	10
1.2.1 Modele SM i VCM oparte na uogólnionym równaniu Borna	11
1.2.2 Model PCM	14
1.2.3 Model COSMO	15
1.3 <i>Modele dyskretne</i>	16
1.3.1 Modele statystyczne	16
1.3.2 Model RISM	18
1.4 <i>Podsumowanie</i>	19
2. Model LD/MC	21
2.1 <i>Podstawy teoretyczne modelu LD/MC</i>	21
2.2 <i>Kwantowo-chemiczna wersja metody LD/MC (QM/LD/MC)</i>	30
2.3 <i>Wyniki obliczeń entalpii swobodnych hydratacji dla wybranych układów molekularnych</i>	32
2.4 <i>Wpływ rozpuszczalnika na spektroskopowe własności cząsteczek</i>	37
3. Nieliniowe zjawiska optyczne	44
3.1 <i>Metody chemii kwantowej w molekularnej optyce nieliniowej</i>	49
3.1.1 Metoda SOS	50
3.1.2 Metoda skończonego pola (FF)	53
4. Wpływ rozpuszczalnika na nieliniowe optyczne własności cząsteczek	57
4.1 <i>Wyniki obliczeń metodą SOS i FF</i>	58
4.2 <i>Wyniki obliczeń metodą SOO</i>	71
4.3 <i>Wpływ geometrii i rozpuszczalnika na nieliniowe własności optyczne barwników betainowych</i>	73
Podsumowanie	82
Uzupełnienie	85
Literatura cytowana	86

Wprowadzenie

Celem pracy jest ilościowa analiza wpływu rozpuszczalnika na spektroskopowe i nieliniowe optyczne własności cząsteczek przeprowadzona na podstawie opracowanego dyskretnego modelu rozpuszczalnika LD/MC (ang. Langevin Dipoles/ Monte Carlo). W modelu tym cząsteczki otoczenia reprezentowane są przez polaryzowalne punktowe momenty dipolowe, umieszczone w węzłach regularnej siatki wokół solwatowanej cząsteczki. Pole reakcji pochodzące od cząsteczek rozpuszczalnika ($\hat{V}$) uwzględniane jest w obliczeniach SCF CI poprzez równanie operatorowe: $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{V}$, gdzie $\hat{H}^0$ jest hamiltonianem izolowanej cząsteczki (model QM/LD/MC). Składowe tensorów hiperpolaryzowalności pierwszego (β) i drugiego (γ) rzędu wyznaczano, stosując metody: sumowania po stanach (SOS), skończonego pola (FF) oraz sumowania po orbitalach (SOO).

W pierwszym rozdziale dokonano podziału oraz omówiono szereg opracowanych modeli oddziaływań cząsteczek w fazach skondensowanych. Rozdział drugi poświęcony jest omówieniu podstaw teoretycznych modelu LD/MC. Przedstawiono w nim również wyniki obliczeń entalpii swobodnych solwatacji dla wybranych układów molekularnych oraz dokonano ilościowej analizy wpływu rozpuszczalnika na spektroskopowe własności cząsteczek (solwatochromizm). W kolejnym rozdziale wprowadzono podstawowe pojęcia molekularnej optyki nieliniowej oraz omówiono opracowane metody służące do obliczeń molekularnych polaryzowalności. W ostatnim rozdziale przedstawiono i omówiono wyniki obliczeń hiperpolaryzowalności dla cząsteczek izolowanych oraz oddziałujących z cząsteczkami rozpuszczalnika.

W uzupełnieniu (na końcu pracy) zaprezentowano relacje między jednostkami stosowanymi do określania hiperpolaryzowalności molekularnych.

1. Przegląd metod chemii kwantowej uwzględniających efekty rozpuszczalnikowe

Wiele zjawisk i procesów chemicznych przebiega w fazach skondensowanych, w których wpływ otoczenia na badane cząsteczki odgrywa ogromną rolę. Cząsteczka chemiczna znajdująca się w rozpuszczalniku, ze względu na oddziaływanie z cząsteczkami otoczenia, posiada często zupełnie inne własności fizyczne i chemiczne niż w fazie gazowej, które determinują jej zachowanie w różnorodnych zjawiskach. Reichardt w swojej monografii [1] cytuje szereg przykładów drastycznych zmian jakie wywołuje obecność rozpuszczalnika w strukturze geometrycznej cząsteczek, mechanizmach reakcji, własnościach spektroskopowych itp. Zmiany struktury i własności substancji rozpuszczonej wywołane solwatacją noszą ogólną nazwę efektów rozpuszczalnikowych. Podstawową wielkością, dostępną eksperymentalnie, która w sposób ilościowy charakteryzuje oddziaływanie między cząsteczką rozpuszczoną a rozpuszczalnikiem jest entalpia swobodna solwatacji ΔG_{sol} [2-6]. Zgodnie z termodynamiczną definicją standardowa entalpia solwatacji jest zmianą entalpii swobodnej towarzyszącą przeniesieniu cząsteczki z doskonałej fazy gazowej o stężeniu 1 mol/dm³ do idealnego roztworu o tym samym stężeniu w temperaturze T. Biorąc pod uwagę całe spektrum przemian energetycznych, będących przejawem niekowalencyjnych oddziaływań, towarzyszących przeniesieniu cząsteczki z fazy gazowej do rozpuszczalnika, entalpię swobodną solwatacji można przedstawić jako sumę następujących udziałów [2]:

$$\Delta G_{sol} = \Delta G_{el} + \Delta G_{vdW} + \Delta G_{cav}, \quad (1.1)$$

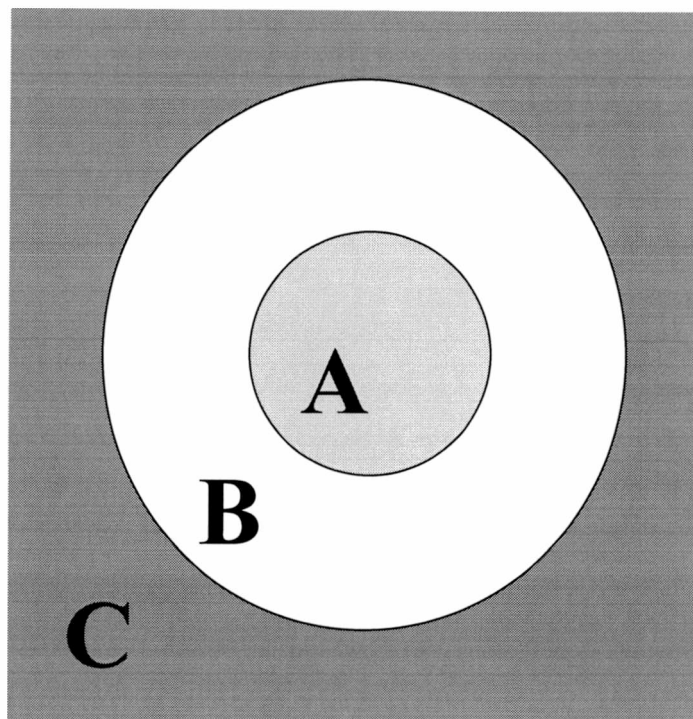
gdzie ΔG_{el} jest entalpią swobodną wynikającą z elektrostatycznego oddziaływania cząsteczki rozpuszczonej z otoczeniem zaś ΔG_{vdW} jest wkładem związanym z oddziaływaniami dyspersyjnymi. Ostatni wyraz w równaniu (1.1) opisuje dodatni efekt energetyczny związany z utworzeniem objętości, którą zajmuje solwatowana cząsteczka w rozpuszczalniku (ang. cavitation energy). W przypadku cząsteczek polarnych w polarnych rozpuszczalnikach dominującym czynnikiem jest elektrostatyczny wkład do entalpii swobodnej solwatacji (ΔG_{el}). Jednakże w niepolarnych rozpuszczalnikach, jak wskazują dotychczasowe badania, wielkości ΔG_{vdW} i ΔG_{cav} nie mogą być zaniedbywane [2]. Powyższy problem jest bardzo istotny ponieważ jednym z podstawowych kryteriów poprawności teoretycznego opisu oddziaływania cząsteczki w rozpuszczalniku jest możliwość ilościowego wyznaczenia entalpii swobodnej solwatacji. Eksperymentalny pomiar

indywidualnych wkładów do entalpii swobodnej solwatacji nie jest możliwy, natomiast teoretyczne wartości ΔG_{vdW} oraz ΔG_{cav} znacznie zależą od wyboru metody obliczeniowej [2,7]. Metody te, w większości, oparte są o jedną z najstarszych koncepcji, która wiąże entalpię swobodną solwatacji z powierzchnią cząsteczki rozpuszczonej [8,9].

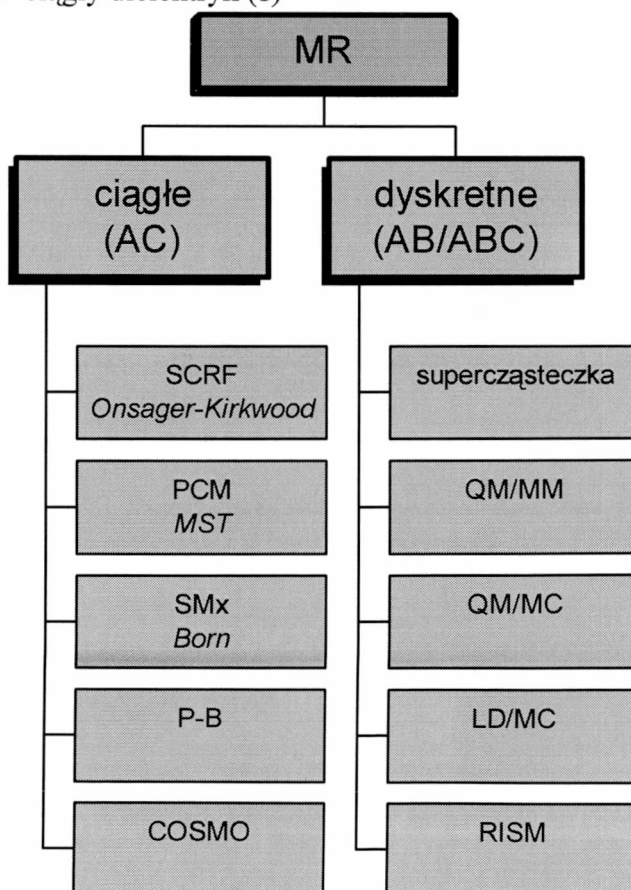
Do chwili obecnej opracowano szereg metod teoretycznych, zarówno klasycznych jak i kwantowo-chemicznych, których celem jest ilościowe określenie wpływu rozpuszczalnika na charakterystyczne własności badanych cząsteczek. Jako kryterium podziału metod opisujących oddziaływanie cząsteczki z otoczeniem może służyć sposób reprezentacji cząsteczek rozpuszczalnika (rys.1). Modele rozpuszczalnika (MR) możemy podzielić na ciągłe i dyskretne. Na rysunku 1 w sposób schematyczny zaznaczono trzy obszary A, B i C. Obszar A przynależy cząsteczce rozpuszczonej, obszar B zawiera zbiór cząsteczek rozpuszczalnika natomiast obszar C jest ciągłym i izotropowym dielektrykiem charakteryzowanym przez przenikalność elektryczną ϵ . W przypadku modeli ciągłych obszar C przylega bezpośrednio do objętości zajmowanej przez cząsteczkę rozpuszczoną. Modele dyskretne opisywane są przez obszar B. W tym ujęciu cząsteczki rozpuszczalnika reprezentowane są zwykle przez punktowe ładunki elektryczne, polaryzowalne momenty dipolowe lub rzeczywiste cząsteczki o zadanej geometrii. Szczególnym przybliżeniem w badaniach zagadnienia efektów rozpuszczalnikowych jest model supercząsteczki. W takim ujęciu cząsteczkę rozpuszczoną, wraz z pewną liczbą związanych z nią cząsteczek rozpuszczalnika, traktuje się jako tzw. supercząsteczkę (obszar A) [10].

1.1 Modele ciągłe rozpuszczalnika w ujęciu klasycznym

Podstawy teoretyczne ciągłych modeli otoczenia zostały opracowane w pracach Borna, Kirkwooda oraz Onsagera [11-13]. Grupa prezentowanych modeli wiąże się ściśle z rozwojem fizyki dielektryków. W dziedzinie tej kluczowym zagadnieniem jest wyznaczenie zależności między makroskopowymi i mikroskopowymi parametrami dielektryka. W szczególności podstawowy problem sprowadza się do "znalezienia" związku pomiędzy makroskopowym wektorem polaryzacji a polaryzowalnością cząsteczek i natężeniem lokalnego pola elektrycznego w miejscu, w którym znajduje się rozpatrywana cząsteczka. Jednakże dotychczas nie zostały opracowane dostatecznie ogólne



- A- cząsteczka solwatowana
 B- cząsteczki rozpuszczalnika
 C- ciągły dielektryk (ϵ)



Rys. 1. Klasyfikacja modeli rozpuszczalnika

teorie oddziaływań międzycząsteczkowych w fazach skondensowanych i nie jest możliwe podanie ogólnej formuły na pole lokalne. W związku z tym konieczne jest posługiwanie się określonymi modelami pola lokalnego, które stanowią jedynie przybliżenie.

Z punktu widzenia elektrostatyki problem określenia pola reakcji dla cząsteczki o zadanym rozkładzie ładunku $\rho(\vec{r})$, umieszczonej w ciągłym dielektryku, sprowadza się do rozwiązywania równania Poissona [14]:

$$\nabla^2 \phi(\vec{r}) = -\frac{4\pi\rho(\vec{r})}{\varepsilon}, \quad (1.2)$$

z warunkiem, że potencjał elektrostatyczny $\phi(\vec{r})$ przybiera odpowiednie wartości brzegowe na powierzchni dielektryka. Analityczne rozwiązania równania (1.2) istnieją tylko dla niewielkiej liczby modelowych problemów, między innymi dla cząsteczki umieszczonej w sferycznej lub eliptycznej wnęce [14]. W przypadku bardziej złożonych zagadnień (dowolny kształt wnęki molekularnej), równanie to można rozwiązać jedynie numerycznie. Ostatnio dużą popularność w opisie efektów rozpuszczalnikowych, zyskują metody oparte na numerycznych rozwiązaniach zlinearyzowanego równania Poissona - Boltzmanna (P-B) [3, 15-20].

1.1.1 Model Borna solwatowanego jonu

Model solwatowanego jonu w ujęciu Borna jest niezwykle prosty [11]. Rozważał on kulisty jon o promieniu a , i ładunku Q , umieszczony w jednorodnym dielektryku o przenikalności elektrycznej ε . Praca potrzebna do zwiększenia ładunku jonu od 0 do Q w rozpuszczalniku jest równa zmianie energii potencjalnej, która wynosi:

$$U(\varepsilon) = \int_0^Q \frac{q \delta q}{\varepsilon a} = \frac{Q^2}{2\varepsilon a}. \quad (1.3)$$

Entalpię swobodną solwatacji można przedstawić jako różnicę między elektrostatyczną energią potencjalną jonu w rozpuszczalniku i energią tegoż jonu znajdującego się w próżni:

$$\Delta G_{sol} = \frac{Q^2}{2\varepsilon a} - \frac{Q^2}{2a} = -\frac{1}{2}(1 - \varepsilon^{-1}) \frac{Q^2}{a}. \quad (1.4)$$

Jednym z poważnych ograniczeń w stosowaniu modelu Borna jest to, że odnosi się on tylko do solwatowanych jonów o symetrii kulistej. Ponadto wyniki obliczeń w dużej mierze zależą od wartości przyjętego promienia a .

1.1.2 Model Onsagera-Kirkwooda

W modelu Onsagera rozpatruje się cząsteczkę o polaryzowalności α i trwałym momencie dipolowym μ_o , która znajduje się w centrum sferycznej wnęki o promieniu a [12]. Otoczenie wnęki traktuje się jako ośrodek ciągły o przenikalności elektrycznej ε . Założenie to jest równoważne uwzględnieniu sił oddziaływania dalekiego zasięgu (zaniedbuje się tutaj specyficzne oddziaływania krótkiego zasięgu, np. wiązania wodorowe). Rozpatrywana cząsteczka, reprezentowana przez punktowy dipol powoduje polaryzację wnęki, indukując na jej powierzchni ładunki o niejednorodnym rozkładzie gęstości. Ładunki wytwarzają we wnęce pole reakcji $\bar{R}$, które jest równoległe do osi wektora punktowego dipola. Pole to powoduje wyindukowanie w cząsteczce dodatkowego momentu dipolowego, tak iż elektryczny moment dipolowy cząsteczki we wnęce jest równy [12]:

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_o + \alpha \bar{R}. \quad (1.5)$$

Pole reakcji ($\bar{R}$) można wyznaczyć z praw elektrostatyki (rozwiązując równanie Laplace'a z zadanymi warunkami brzegowymi), co prowadzi do następującej zależności określającej natężenie pola reakcji wewnątrz wnęki:

$$\bar{R} = \frac{2(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)} \frac{\bar{\mu}}{a^3}. \quad (1.6)$$

Elektrostatyczny wkład do entalpii swobodnej solwatacji, w ramach modelu Onsagera można przedstawić równaniem:

$$\Delta G_{sol} = -\frac{1}{2} \bar{\mu} \bar{R}. \quad (1.7)$$

Powyższy model oparty jest na wielu drastycznych uproszczeniach. Po pierwsze reprezentacja pola elektrycznego, które charakteryzuje cząsteczkę znajdującą się w dielektryku, jest sprowadzona tylko do momentu dipolowego. Ponadto zastrzeżenia budzi fakt, że własności topologiczne cząsteczek są zastępowane przez półmakroskopową wnękę otoczoną przez nieskończony dielektryk. Wyniki obliczeń ΔG_{sol} , podobnie jak w przypadku równania Born'a (1.4), bardzo silnie zależą od przyjętego promienia wnęki.

Uogólnieniem modelu Onsagera jest przybliżenie zaproponowane przez Kirkwooda, w którym potencjał pochodzący od rozkładu ładunku elektrycznego na cząsteczce znajdującej się we wnęce określony jest przez jednocentrowe rozwinięcie multi-

polowe [13]. W takim ujęciu wyrażenie na entalpię swobodną solwatacji można zapisać jako:

$$\Delta G_{sol} = -\frac{1}{2} \sum_l \sum_{m=-l}^l M_{lm} F_{lm}, \quad (1.8)$$

w którym

$$F_{lm} = g_l M_{lm}, \quad (1.9)$$

gdzie M_{lm} są składowymi tensora momentu multipolowego (rzędu l) natomiast F_{lm} są odpowiednio składowymi tensora pola reakcji. Współczynnik g_l w równaniu (1.9) jest tak zwanym czynnikiem pola lokalnego, zależnym od promienia wnęki:

$$g_l = \frac{(l+1)(\varepsilon-1)}{(l+1)\varepsilon+l} \frac{1}{a^{2l+1}}. \quad (1.10)$$

Należy zaznaczyć, że dla $l = 0$ (monopol) i $l = 1$ (dipol) równanie (1.8) przechodzi odpowiednio w wyrażenie Borna (1.4) oraz Onsagera (1.7). Czynniki 1/2, który występuje w równaniach (1.4), (1.7) oraz (1.8) wynika z faktu (co jest prawdziwe dla ośrodków dielektrycznych o odpowiedzi liniowej), że w przypadku obliczeń entalpii swobodnej solwatacji należy uwzględnić dodatni wkład energetyczny związany z polaryzacją otoczenia [2,14,21].

1.2 Modele ciągłe w obliczeniach kwantowo-chemicznych

Od początku lat siedemdziesiątych ukazało się szereg prac, w których zastosowano podstawowe idee zawarte w modelach ciągłych otoczenia w obliczeniach kwantowo-chemicznych. Niezależnie od wyboru metody do opisu efektów rozpuszczalnikowych, punktem wyjścia we wszystkich rozważaniach jest równanie Schrödingera zawierające operator pola reakcji $\hat{V}$, który reprezentuje elektrostatyczne oddziaływanie między solwatowaną cząsteczką a otoczeniem [2,3,5]:

$$(\hat{H}^o + \hat{V})\Psi = E\Psi, \quad (1.11)$$

gdzie $\hat{H}^o$ jest operatorem energii cząsteczki w fazie gazowej. Elektrostatyczny wkład do energii oddziaływania między cząsteczką i otoczeniem można zdefiniować jako różnicę między energią całkowitą cząsteczki w rozpuszczalniku a jej energią całkowitą w stanie gazowym:

$$\Delta E_{el} = \langle \Psi | \hat{H}^o + \hat{V} | \Psi \rangle - \langle \Psi^o | \hat{H}^o | \Psi^o \rangle, \quad (1.12)$$

gdzie Ψ^o jest funkcją falową cząsteczki izolowanej: $\hat{H}^o\Psi^o = E^o\Psi^o$. Entalpię swobodną solwatacji można wyznaczyć z równania [2]:

$$\begin{aligned}\Delta G_{sol} &= \langle \Psi | \hat{H}^o + \hat{V} | \Psi \rangle - \langle \Psi^o | \hat{H}^o | \Psi^o \rangle - \frac{1}{2} \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle \\ &= \Delta E_{el} - \frac{1}{2} \langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle.\end{aligned}\quad (1.13)$$

Ostatni wyraz w równaniu (1.13) jest wkładem energetycznym związanym z polaryzacją otoczenia. Alternatywnie entalpię swobodną solwatacji można wyznaczyć z relacji:

$$\Delta G_{sol} = \langle \Psi | \hat{H}^o + \frac{1}{2} \hat{V} | \Psi \rangle - \langle \Psi^o | \hat{H}^o | \Psi^o \rangle. \quad (1.14)$$

W takim przypadku równanie Schrödingera zawierające operator pola reakcji przyjmuje postać:

$$\left(\hat{H}^o + \frac{1}{2} \hat{V} \right) \Psi = E \Psi. \quad (1.15)$$

Zerner klasyfikuje metody obliczeniowe oparte na równaniu (1.11) oraz (1.15) odpowiednio jako modele „A” oraz „B” [22]. W przypadku obliczeń entalpii swobodnej solwatacji obie metody są równoważne natomiast, ze względu na różną postać hamiltonianu, występują niewielkie różnice w wartościach obserwabli związanych z cząsteczką rozpuszczoną. Z oczywistych względów równania (1.11) lub (1.15) nie można rozwiązać analitycznie, w związku z tym droga do ilościowego rozwiązania problemu prowadzi przez metody przybliżone. W formalizmie metody orbitali molekularnych, operator pola reakcji $\hat{V}$ reprezentowany jest przez człon perturbacyjny, który modyfikuje postać jednoelektronowego operatora Hartree-Focka-Roothaana (HFR) [23-25]:

$$F_{\mu\nu} = F_{\mu\nu}^o + \langle \phi_\mu | \hat{V} | \phi_\nu \rangle, \quad (1.16)$$

gdzie ϕ_μ i ϕ_ν są funkcjami bazy. Grupa modeli oparta na powyższym formalizmie, ze względu na iteracyjny sposób rozwiązywania równań HFR, jest określana mianem metod samouzgodnionego pola reakcji (ang. self-consistent reaction field methods (SCRF)). W wielu pracach termin SCRF dotyczy modeli opartych na przybliżeniu pola reakcji Onsagera-Kirkwooda, w których postać operatora $\hat{V}$ wynika z równań (1.7) i (1.8) [23-25].

1.2.1 Modele SM i VCM oparte na uogólnionym równaniu Borna

Model SM (ang. solvation model) opracowany przez Cramera i Truhlara [5,26,27] oparty jest na uogólnieniu równania Borna dla sferycznego jonu [28]. W mo-

delu SM, każdy atom wchodzący w skład cząsteczki posiada cząstkowy ładunek elektryczny q_k , który jest źródłem potencjału elektrostatycznego. Elektrostatyczny wkład do entalpii swobodnej solwatacji obliczany jest z równania [26]:

$$\Delta G_{el} = -\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \sum_{k,k'} q_k q_{k'} \gamma_{kk'}, \quad (1.17)$$

w którym

$$\gamma_{kk'} = \left(r_{kk'}^2 + \alpha_k \alpha_{k'} \exp \left[-r_{kk'}^2 / d_{kk'} \alpha_k \alpha_{k'} \right] \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (1.18)$$

Parametr $\gamma_{kk'}$ jest całką kulombowską, która jest funkcją odległości między jądrami atomów $r_{kk'}$, efektywnego promienia poszczególnych atomów α_k oraz empirycznej stałej $d_{kk'}$, której wartość zależy od danej pary atomów k i k' . Kwantowo-chemiczny opis oddziaływania cząsteczki z rozpuszczalnikiem w modelu SM zrealizowany został na bazie metod półempirycznych (AM1, PM3) [29,30]. Wartości cząstkowych ładunków atomowych q_k otrzymywane są z analizy populacyjnej Mullikena:

$$q_k = Z_k - \sum_{\mu \in k} P_{\mu\mu}, \quad (1.19)$$

przy czym elementy macierzowe $P_{\mu\mu}$ uzyskiwane są w wyniku rozwiązania równań HFR. Elementy macierzowe operatora HFR, uwzględniając pole reakcji, w metodzie SM przyjmują postać:

$$F_{\mu\nu} = F_{\mu\nu}^o + \delta_{\mu\nu} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \sum_{k', \mu' \in k'} \left(Z_{k'} - P_{\mu'\mu'} \right) \gamma_{kk'}, \quad \mu \in k, \quad (1.20)$$

gdzie $\delta_{\mu\nu}$ jest deltą Kroneckera natomiast Z_k jest ładunkiem rdzenia atomowego.

Jakość rezultatów dla entalpii swobodnych solwatacji w modelu SM zależy przede wszystkim od doboru parametrów atomowych występujących w równaniu (1.18). Jedynym kryterium doboru parametrów jest możliwość odtworzenia entalpii swobodnych solwatacji dla możliwie dużego zbioru związków chemicznych. Ponadto, optymalizacja parametrów atomowych wymagana jest dla każdego rozpatrywanego rozpuszczalnika. W metodzie SM uwzględnia się jednocześnie wszystkie wkłady do entalpii swobodnej solwatacji ($\Delta G_{sol} = \Delta G_{el} + \Delta G_{vdW} + \Delta G_{cav}$), co poszerza zbiór wymaganych parametrów o wielkości definiujące powierzchnię cząsteczki. Średni błąd obliczonych entalpii swobodnych solwatacji dla kilkuset związków (uwzględniając różne rozpuszczalniki) wynosi tylko 0.5 kcal/mol [31].

W metodzie VCM (ang. virtual charge method) otoczenie cząsteczki rozpuszczonej jest modelowane przez zbiór tzw. wirtualnych ładunków polaryzacyjnych (Q^{pol}). W oryginalnym sformułowaniu metody VCM zaproponowanym przez Klopmana każdy ładunek polaryzacyjny (Q_A^{pol}) jest równy co do wartości (ale posiada przeciwny znak) ładunkowi nadmiarowemu (q_A) związanemu z atomem A [32]. W obliczeniach energii elektrostatycznego oddziaływania między ładunkami polaryzacyjnymi a ładunkami atomów cząsteczki rozpuszczonej przyjmuje się różne położenia dla ładunku Q_A^{pol} . Odległość między Q_A^{pol} i q_A jest równa promieniowi van der Waalsa atomu A, z kolei odległość między ładunkiem Q_A^{pol} a ładunkiem q_B należącym do innego atomu cząsteczki jest równa odległości między jądrami atomów A i B. W późniejszej wersji modelu VCM zaproponowanej przez Constanciela i współpracowników zależność wiążąca wirtualne ładunki polaryzacyjne z ładunkami nadmiarowymi poszczególnych atomów cząsteczki rozpuszczonej przyjmuje postać [33-35]:

$$Q_A^{pol} = -(1 - f_A)q_A(1 - \varepsilon^{-1/2}), \quad (1.21)$$

gdzie ε jest przenikalnością elektryczną otoczenia. Wielkość f_A jest tzw. czynnikiem ekranującym, który charakteryzuje stopień projekcji powierzchni danego atomu do rozpuszczalnika, a więc zależy bezpośrednio od otoczenia danego atomu w cząsteczce rozpuszczonej. Czynnikiem ekranującym jest wielkością bezwymiarową i przyjmuje wartości w zakresie od 0 do 1. Wyniki obliczeń entalpii swobodnych solwatacji oraz wielkości charakteryzujących cząsteczkę rozpuszczoną w oczywisty sposób zależą od przyjętych wartości dla parametrów ekranujących.

Należy zwrócić uwagę, że w modelu VCM (podobnie jak w modelu SM) nie wprowadza się pojęcia wnęki molekularnej, rozpuszczalnik (ciągły) bezpośrednio przylega do powierzchni cząsteczki. Taki obraz struktury rozpuszczalnika jest nierealistyczny ponieważ ze względu na silne odpychanie walencyjne atomy cząsteczek w roztworze pozostają względem siebie w odległości większej niż by to wynikało z prostej sumy promieni van der Waalsa. Wirtualne ładunki polaryzacyjne w omawianym modelu są pewną konstrukcją pomocniczą mającą na celu zdefiniowanie pola reakcji pochodzącego od cząsteczek otoczenia. Pole reakcji jest określone przez potencjał elektrostatyczny pochodzący od wszystkich ładunków polaryzacyjnych na każdym atomie cząsteczki rozpuszczonej. Realizacja obliczeń na poziomie metody HFR jest analogiczna

jak w przypadku omawianej powyżej metody SM, z tym że w strukturze równania (1.20) pojawia się funkcja dielektryczna wynikająca z zależności (1.21).

1.2.2 Model PCM

Podstawy teoretyczne modelu PCM (ang. polarizable continuum model) zostały sformułowane przez Miertusa, Scrocco i Tomasiego [2,36-37]. W metodzie tej rozpuszczalnik jest reprezentowany przez ciągłe otoczenie charakteryzowane przez przenikalność elektryczną (ϵ). Częsteczka rozpuszczona umieszczona jest we wnęce, która w odróżnieniu od wcześniejszych modeli, zbudowana jest ze zbioru nachodzących na siebie sfer, których centra umieszczone są na każdym atomie lub grupie atomów wchodzących w skład cząsteczki. Promień sfery jest proporcjonalny do promienia atomu van der Waalsa zgodnie z relacją:

$$R_A = fR_A^{vdW}, \quad (1.22)$$

gdzie parametr f jest bezwymiarowym czynnikiem skalującym, który przyjmuje wartości w granicach 1.0-1.25. Wartości parametru f dobierane są na drodze obliczeń testowych entalpii swobodnych solwatacji, które następnie są porównywane z danymi eksperymentalnymi. Rozkład ładunku elektrycznego $\rho(\vec{r})$ jest źródłem potencjału elektrostatycznego, który indukuje na powierzchni wnęki ładunki polaryzacyjne. Zbiór ładunków polaryzacyjnych generuje pole reakcji, które z kolei oddziałuje na cząsteczkę rozpuszczoną. Oddziaływanie to jest uwzględniane przez operator $\hat{V}$ w równaniu (1.11) lub (1.15), który definiuje się jako:

$$\hat{V} = \int_S \frac{\sigma(s)}{|\vec{r}_0 - \vec{r}|} dS, \quad (1.23)$$

gdzie $\sigma(s)$ jest gęstością powierzchniową ładunku. Gęstość powierzchniowa ładunku jest reprezentowana przez zbiór punktowych ładunków (q_i) rozmieszczonych na powierzchni wnęki. Taka reprezentacja została uzyskana przez podział całkowitej powierzchni wnęki na M elementów o polu powierzchni S_i , na tyle małych, aby wartość $\sigma(S_i)$ wewnątrz nich można było uznać za stałą. Wówczas postać równania (1.23) można przedstawić jako:

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^M \frac{\sigma(s_i)S_i}{|\vec{r}_0 - \vec{r}|} = \sum_{i=1}^M \frac{q_i}{|\vec{r}_0 - \vec{r}|}, \quad (1.24)$$

gdzie $\bar{r}$ jest wektorem określającym położenie i -tego elementu powierzchni. Gęstość ładunku polaryzacyjnego w każdym elemencie powierzchni S_i jest związana ze składową normalną wektora polaryzacji zgodnie z relacją:

$$\sigma(s_i) = -\bar{P}\bar{n}, \quad (1.25)$$

gdzie $\bar{n}$ jest wektorem jednostkowym prostopadłym do elementu powierzchni S_i .

Korzystając następnie ze związku między wektorem $\bar{P}$ i wektorem natężenia pola elektrycznego $\bar{E}$:

$$\bar{P} = \frac{(\varepsilon - 1)}{4\pi} \bar{E} \quad (1.26)$$

gęstość ładunku polaryzacyjnego można wyrazić jako:

$$\sigma(s_i) = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi\varepsilon} \left(\frac{\partial V_c}{\partial n} \right), \quad (1.27)$$

gdzie na całkowity potencjał w punkcie S_i : $V_c = V_\rho + V_\sigma$ składa się potencjał pochodzący od rozkładu ładunków na cząsteczce rozpuszczonej oraz potencjał od pozostałych ładunków powierzchniowych. Gęstość ładunku polaryzacyjnego $\sigma(S_i)$ jest obliczana w sposób iteracyjny. W pierwszym przybliżeniu zakłada się tylko obecność pola pochodzącego od rozkładu ładunków na solwatowanej cząsteczce V_{ρ^0} i oblicza wartość $\sigma^0(s_i)$ korzystając z relacji (1.27). Następnie uwzględnia się w każdym elemencie powierzchni S_i wartość pola pochodzącego od rozkładu ładunku polaryzacyjnego: $V_{c^0} = V_{\rho^0} + V_{\sigma^0}$. W kolejnym kroku rozwiązuje się równanie (1.11) z operatorem pola reakcji $\hat{V}$ w celu znalezienia nowego rozkładu ładunku elektrycznego $\rho^1(\bar{r})$, obliczenia prowadzi się aż do samouzgodnienia ρ i σ . Entalpię swobodną solwatacji wyznacza się z równania (1.13) lub (1.14) w zależności od postaci hamiltonianu.

1.2.3 Model COSMO

Podobna koncepcja wnętrza molekularnej jest podstawą modelu COSMO (ang. conductor-like screening model) [38-42], w którym medium dielektryczne o zadanej wartości przenikalności elektrycznej ε zastępuje się przewodnikiem, dla którego $\varepsilon = \infty$. Zgodnie z prawami elektrostatyki potencjał elektrostatyczny w każdym elemencie powierzchni S_i jest równy zero:

$$V(\vec{r}) + \sum_i^{S_i} V_{q_i}(\vec{r}) = 0, \quad (1.28)$$

gdzie $V(\vec{r})$ i $V_{q_i}(\vec{r})$ są odpowiednio potencjałami elektrostatycznymi pochodzącymi od rozkładu ładunku elektrycznego na cząsteczce rozpuszczonej oraz od pozostałych ładunków polaryzacyjnych na powierzchni wnęki. W notacji macierzowej powyższy warunek można zapisać jako :

$$\tilde{B}\tilde{Q} + \tilde{A}\tilde{q} = 0 \quad (1.29)$$

co prowadzi do następującej zależności dla ładunków polaryzacyjnych:

$$\tilde{q} = -\tilde{A}^{-1}\tilde{B}\tilde{Q}, \quad (1.30)$$

gdzie $\tilde{A}$ i $\tilde{B}$ są kwadratowymi macierzami kulombowskimi natomiast $\tilde{q}$ i $\tilde{Q}$ są jednokolumnowymi macierzami definiującymi odpowiednio zbiór ładunków polaryzacyjnych oraz ładunków pochodzących od cząsteczki solwatowanej. Ze względu na fakt, że $\varepsilon = \infty$ w modelu COSMO wprowadza się funkcję dielektryczną:

$$f(\varepsilon) = \varepsilon - 1/(\varepsilon + 1/2), \quad (1.31)$$

która charakteryzuje dany rozpuszczalnik. Funkcja $f(\varepsilon)$ koryguje wartości ładunków powierzchniowych:

$$\tilde{q}' = f(\varepsilon)\tilde{q}. \quad (1.32)$$

Równanie (1.30) wiąże wartości zbioru ładunków polaryzacyjnych bezpośrednio z potencjałem pochodzącym od rozkładu ładunków na cząsteczce rozpuszczonej co prowadzi do znacznej redukcji czasu obliczeń w porównaniu z modelem PCM.

1.3 Modele dyskretne

1.3.1 Modele statystyczne

Najszerszą grupę metod, w której rozważa się dyskretną reprezentację cząsteczek otoczenia, stanowią metody oparte na dynamice molekularnej (MD) oraz symulacjach Monte Carlo (MC) [43-45]. W metodach tych rozpatruje się cząsteczkę rozpuszczoną i pewną liczbę cząsteczek otoczenia w zamkniętej objętości, następnie za pomocą komputerowych technik symulacyjnych (wykorzystując periodyczne warunki brzegowe) oblicza się średnie termodynamiczne wielkości charakteryzujące tak zdefiniowany zbiór cząsteczek. Aby otrzymać rozsądne uśrednienie statystyczne należy uwzględnić dostatecznie dużą liczbę cząsteczek w zespole (przynajmniej kilkaset), by sprowadzić do mi-

nimum fluktuacje związane z indywidualnymi cząsteczkami. Zastosowanie metod MD oraz MC do badań efektów rozpuszczalnikowych wiąże się ściśle z rozwojem techniki komputerowej, ponieważ:

- należy uwzględnić ogromną liczbę konfiguracji (zwykle przyjmuje się około kilku milionów) w toku badania ewolucji układu.
- dokładna symulacja zespołu N cząsteczek wymaga uwzględnienia, w każdym kroku N^2 oddziaływań.

Biorąc pod uwagę kwantowo-chemiczny (QM) opis dla cząsteczki rozpuszczonej efektywny hamiltonian układu przyjmuje postać [46-50]:

$$\hat{H}_{ef} = \hat{H}^o + \hat{H}_{QM/MM} + \hat{H}_{MM}, \quad (1.33)$$

w którym $\hat{H}^o$ jest hamiltonianem cząsteczki izolowanej, $\hat{H}_{MM}$ opisuje wzajemne oddziaływanie między cząsteczkami rozpuszczalnika (MM) natomiast $\hat{H}_{QM/MM}$ jest hamiltonianem związanym z oddziaływaniami elektrostatycznymi oraz dyspersyjnymi między cząsteczką rozpuszczoną a cząsteczkami rozpuszczalnika:

$$\hat{H}_{QM/MM} = \hat{H}_{QM/MM}^{el} + \hat{H}_{QM/MM}^{vdW}, \quad (1.34)$$

$$\hat{H}_{QM/MM}^{el} = -\sum_{s=1}^S \sum_{i=1}^{2N} \frac{eq_s}{r_{si}} + \sum_{s=1}^S \sum_{m=1}^M \frac{q_s Z_m}{R_{sm}}, \quad (1.35)$$

$$\hat{H}_{QM/MM}^{vdW} = \sum_{s=1}^S \sum_{m=1}^M 4 \epsilon_{sm} \left[\left(\frac{\sigma_{sm}}{R_{sm}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{sm}}{R_{sm}} \right)^6 \right]. \quad (1.36)$$

W powyższych równaniach indeksy i oraz m określają elektrony oraz jądra atomów cząsteczki rozpuszczonej natomiast indeks s określa centra atomów cząsteczek otoczenia. W modelach statystycznych oddziaływania elektrostatyczne są zwykle przybliżane za pomocą oddziaływań kulombowskich między ładunkami elektrycznymi znajdującymi się na atomach cząsteczek rozpuszczalnika a jądrami i elektronami cząsteczki rozpuszczonej (1.35). Oddziaływania van der Waalsa są uwzględniane przy zastosowaniu empirycznych potencjałów typu atom-atom (1.36). W analogiczny sposób modelowane są oddziaływania między cząsteczkami rozpuszczalnika.

Biorąc pod uwagę postać hamiltonianu (1.34) energię oddziaływania cząsteczki rozpuszczonej z cząsteczkami rozpuszczalnika można przedstawić jako:

$$\Delta E_{QM/MM} = \langle \Psi | \hat{H}^o + \hat{H}_{QM/MM} | \Psi \rangle - \langle \Psi^o | \hat{H}^o | \Psi^o \rangle = \Delta E_{QM/MM}^{el} + \Delta E_{QM/MM}^{vdW}. \quad (1.37)$$

W obliczeniach energii solwatacji ($\Delta E_{QM/MM}^{sol}$) należy uwzględnić wkład związany z energią oddziaływania cząsteczek otoczenia (ΔE_{MM}). Metody MD oraz MC pozwalają na określenie energii solwatacji, natomiast w przypadku entalpii swobodnej solwatacji procedura obliczeń jest bardziej złożona. Podstawową techniką pozwalającą wyznaczyć bezwzględne wartości entalpii swobodnych solwatacji badanych cząsteczek jest tzw. metoda termodynamicznego rachunku zaburzeń (ang. FEP - free energy perturbation) [4,44]. W metodzie FEP do efektywnego hamiltonianu wprowadza się parametr λ :

$$\hat{H}_{QM/MM}(\lambda) = \lambda H_{QM/MM}^{el} + H_{QM/MM}^{vdW}, \quad (1.38)$$

za pomocą którego dokonuje się konwersji układu ze stanu, w którym uwzględnia się wszystkie wkłady związane z oddziaływaniami cząsteczki rozpuszczonej z cząsteczkami otoczenia ($\lambda = 1$) do stanu, w którym występują tylko oddziaływania van der Waalsa ($\lambda = 0$):

$$\left(H_{QM/MM}^{el}, H_{QM/MM}^{vdW} \right) \xleftrightarrow{\Delta G_{sol}^{el}} \left(0, H_{QM/MM}^{vdW} \right).$$

Entalpia swobodna solwatacji jest wyznaczana na drodze wielostopniowych symulacji, w których w każdym kroku dokonuje się niewielkiej zmiany parametru λ

$$\Delta G_{sol}^{el} = \sum_{\lambda=0}^{krok} -kT \ln \left\langle e^{-[\hat{H}_{ef}(\lambda+\Delta\lambda) - \hat{H}_{ef}(\lambda)]/kT} \right\rangle_{\lambda} \quad (1.39)$$

Kątowny nawias wskazuje na uśrednienie względem parametru λ . Metoda FEP jest niezwykle kosztowna, czas obliczeń wielokrotnie wzrasta w porównaniu ze standardowymi symulacjami MD i MC.

1.3.2 Model RISM

Model RISM (ang. reference interaction site method) wywodzi się ze statystycznej teorii płynów molekularnych [51]. W omawianym modelu informacje o strukturze rozpuszczalnika (uporządkowaniu strukturalnym) wokół solwatowanej cząsteczki, jak również wokół wybranej cząsteczki otoczenia niesie dwucząstkowa radialna funkcja rozkładu $g_{\alpha\gamma}(r)$. Indeksy α i γ oznaczają środki atomów (sztywnych kul) zarówno cząsteczek rozpuszczalnika jak i cząsteczki rozpuszczonej. Wielkość $4\pi r^2 \rho g_{\alpha\gamma}(r)$, gdzie ρ jest gęstością rozpuszczalnika, określa prawdopodobieństwo znalezienia we wzajemnej odległości r pary atomów α i γ . W modelu RISM funkcję $g_{\alpha\gamma}(r)$ znajdują się w wyniku rozwiązania układu równań całkowych Orsteina-Zernike [52-56]:

$$\tilde{h}^{\nu\nu} = \tilde{\omega}^{\nu} * \tilde{c}^{\nu\nu} * \tilde{\omega}^{\nu} + \rho \tilde{\omega}^{\nu} * \tilde{c}^{\nu\nu} * \tilde{h}^{\nu\nu}, \quad (1.40a)$$

$$\tilde{h}^{u\nu} = \tilde{\omega}^u * \tilde{c}^{u\nu} * \tilde{\omega}^{\nu} + \rho \tilde{\omega}^u * \tilde{c}^{u\nu} * \tilde{h}^{\nu\nu}, \quad (1.40b)$$

gdzie symbol $*$ oznacza konwolucję, indeks ν określa cząsteczkę rozpuszczalnika natomiast u cząsteczkę rozpuszczoną. W powyższych równaniach $\tilde{h}$ oznacza macierz całkowitej dwucząstkowej funkcji rozkładu o elementach $h_{\alpha\gamma}(r) = g_{\alpha\gamma}(r) - 1$, $\tilde{\omega}(\omega_{\alpha\gamma})$ jest macierzą definiującą geometrię badanych cząsteczek (macierz wewnątrzcząsteczkowej korelacji) zaś macierz $\tilde{c}(c_{\alpha\gamma})$ jest funkcją energii oddziaływania danej pary atomów oraz temperatury. W modelu RISM energia oddziaływania jest sumą dwóch wkładów: kulombowskiego oraz dyspersyjnego (przybliżanego przez potencjał Lennard-Jonesa):

$$u_{\alpha\gamma}(r) = \frac{q_{\alpha}q_{\gamma}}{r} + u_{\alpha\gamma}^{LJ}(r). \quad (1.41)$$

Numeryczne rozwiązanie równań (1.40a-b) ze względu na funkcję $h_{\alpha\gamma}(r)$ pozwala na znalezienie potencjału elektrostatycznego (pochodzącego od ładunków elektrycznych na atomach cząsteczek otoczenia) działającego na każdy atom cząsteczki otoczenia:

$$V_{\lambda \in u} = \sum_{\lambda \in \nu} \int_0^{\infty} \frac{q_{\alpha}}{r} \rho g_{\lambda\alpha}(r) 4\pi r^2 dr, \quad (1.42)$$

gdzie sumowanie rozciągnięte jest po wszystkich atomach cząsteczki rozpuszczalnika. Powyższy potencjał jest uwzględniany w strukturze równań HFR jako operator pola reakcji (1.16). Z punktu widzenia obliczeń najdłuższy etap stanowi rozwiązanie równań (1.40a-b). Czas obliczeń na tym etapie jest ponad stukrotnie dłuższy w porównaniu z obliczeniami SCF [53].

1.4 Podsumowanie

W niniejszym rozdziale przedstawiono, z konieczności w sposób skrótowy, szereg koncepcji, które stanowią podstawę kilku opracowanych modeli oddziaływań cząsteczek w fazach skondensowanych. O wyborze metody do badania konkretnych zjawisk lub procesów chemicznych decydują zwykle dwa, często wykluczające się elementy: jakość uzyskanych rezultatów oraz możliwość wykonania obliczeń w jak najkrótszym czasie. Ostatni ze wskazanych czynników zdecydowanie preferuje modele ciągłe. Jednakże należy zaznaczyć, że modele te opisują poprawnie oddziaływania cząsteczek w rozpuszczalnikach, w których nie występują oddziaływania specyficzne [57,58]. Biorąc pod uwagę, że jednym z najistotniejszych rozpuszczalników jest woda,

powyższy fakt wskazuje na duże ograniczenia w stosowaniu modeli ciągłych. Ponadto dużym problemem w stosowaniu modeli ciągłych jest określenie rozmiarów wnęk molekularnych dla badanych cząsteczek. W mniejszym stopniu problem ten dotyczy modeli PCM i COSMO. W przypadku metod SCRF opartych na przybliżeniu pola reakcji Onsagera - Kirkwooda opracowano szereg alternatywnych metod obliczeń promieni sferycznych wnęk [12,59-61]. Wyniki obliczeń wartości promieni przy użyciu tych metod mogą różnić się nawet o kilka angstromów. Z drugiej strony sukces modelu SM w obliczeniach entalpii swobodnych solwatacji jest wynikiem wprowadzenia do struktury modelu dużej liczby parametrów.

Modele dyskretne zdecydowanie lepiej odzwierciedlają strukturę cząsteczek rozpuszczalnika, i co za tym idzie, poprawniej opisują oddziaływania międzycząsteczkowe. Jednak nawet w modelach dyskretnych nie można uniknąć problemów związanych z definiowaniem rozmiarów oddziałujących cząsteczek.

Następny rozdział pracy poświęcony jest omówieniu dyskretnego modelu LD/MC, który jest rozwinięciem i modyfikacją modelu LD (ang. Langevin dipoles), opracowanego przez Warshela i współpracowników [6,62-67].

2. Model LD/MC

2.1 Podstawy teoretyczne modelu LD/MC

W modelu LD/MC [68] cząsteczki rozpuszczalnika reprezentowane są przez zbiór polaryzowalnych dipoli Langevina, umieszczonych w węzłach regularnej sieci. Konstrukcję modelu można sprowadzić do trzech etapów (rys.2). (a) W pierwszym kroku buduje się regularną siatkę wokół solwatuwanej cząsteczki, która reprezentowana jest przez określone powierzchnie o zadanym promieniu na każdym atomie. (b) Następnie wykluczane są wszystkie punkty regularnej siatki, które zawarte są w obrębie przestrzeni zajmowanej przez solwatowaną cząsteczkę. (c) W pozostałych punktach sieci umieszczane są punktowe dipole charakteryzujące cząsteczki rozpuszczalnika. Najbliższa odległość na jaką może zbliżyć się punktowy dipol do cząsteczki rozpuszczonej określa zależność: $r_{vdW} + \Delta/2$, gdzie r_{vdW} jest promieniem van der Waalsa atomu cząsteczki rozpuszczonej natomiast Δ jest odległością między węzłami sieci. Liczba punktów, które brane są pod uwagę w toku obliczeń jest określona przez wybór promienia (R) sfery, w obrębie której, umieszczamy solwatowaną cząsteczkę. Otoczenie sfery reprezentowane jest przez ciągły dielektryk i charakteryzowane jest przenikalnością elektryczną ϵ .

Pole lokalne na i -tym węźle sieci, w którym znajduje się punktowy dipol można przedstawić równaniem:

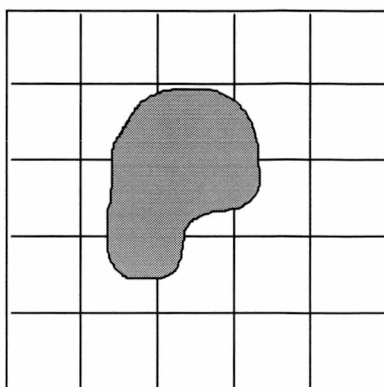
$$\left(\overline{E}_i\right)^n = \overline{E}_i^o + \left(\overline{E}_i^{LD}\right)^n \quad (2.1)$$

gdzie $\overline{E}_i^o$ jest polem wytworzonym przez rozkład gęstości elektronowej solwatuwanej cząsteczki, zaś $\overline{E}_i^{LD}$ jest polem pochodzącym od pozostałych punktowych dipoli. Polaryzacja i -tego dipola dana jest wyrażeniem:

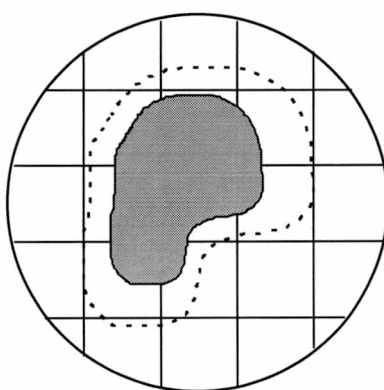
$$\left(\overline{\mu}_i^{LD}\right)^{n+1} = \left(\overline{e}_i\right)^n \left|\mu_s\right| \left[\coth z_i - z_i^{-1}\right]^n, \quad (2.2)$$

w którym

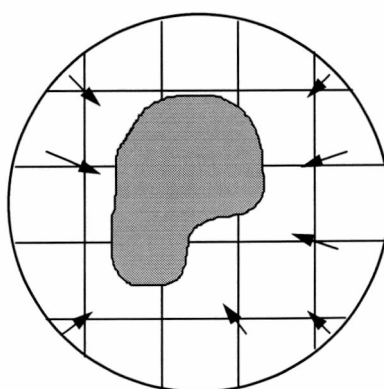
$$z_i = \frac{\left|\mu_s\right| \left|E_i\right|}{kT}, \quad (2.3)$$



(a)



(b)



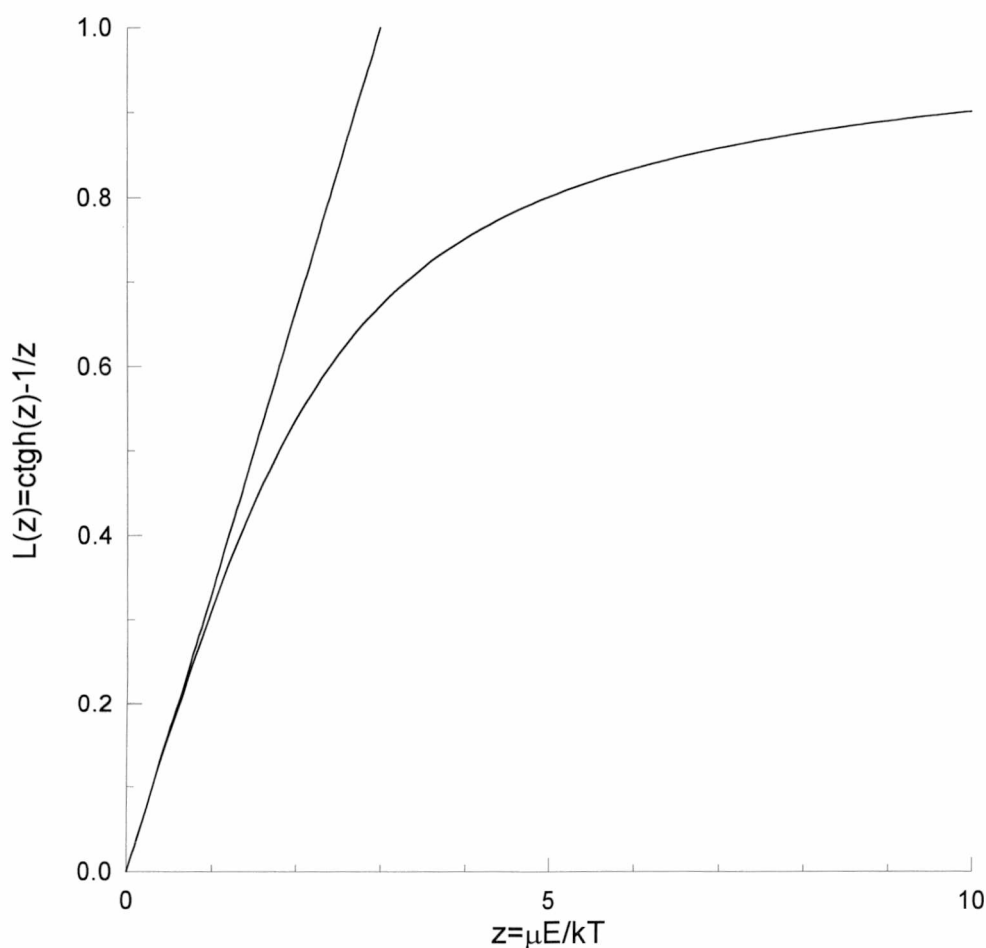
(c)

Rys. 2. Schemat modelu LD/MC

gdzie $\bar{e}_i$ jest wektorem jednostkowym położonym w kierunku pola lokalnego, μ_s jest trwałym momentem dipolowym rozpuszczalnika. Kluczowym elementem modelu

LD/MC jest zastosowanie w nim funkcji Langevina do opisu procesu solwatacji w polarnych rozpuszczalnikach [64]: $L(z) = \text{ctgh}(z) - z^{-1}$. Funkcję $L(z)$ można rozwinąć w szereg potęgowy [69]: $L(z) = \frac{z}{3} - \frac{z^3}{45} + \frac{2z^5}{945} - \dots$ (wykres funkcji $L(z)$ przedstawia rys. 3).

Dla małych pól elektrycznych (E) w temperaturze pokojowej (na przykład dla pól zewnętrznych działających na dielektryki) spełniony jest warunek $z \ll 1$ i funkcja $L(z)$ ma przebieg prawie liniowy. W związku z tym zwykle ogranicza się rozwinięcie do pierwszego członu. Dla dużych wartości argumentu z wartości funkcji zbliżają się asymptotycznie do jedności. Zastosowanie funkcji Langevina w modelu LD/MC wymaga uwzględnienia pełnego rozwinięcia, gdyż pola pochodzące od solwatowanych polarnych cząsteczek, a szczególnie jonów są znacznie większe niż pola zewnętrzne działające na dielektryki. Iloczyn trwałego momentu dipolowego i funkcji $L(z)$ określa średni rzut momentu dipolowego $\bar{\mu}$ na kierunek zewnętrznego pola elektrycznego $\bar{E}$.



Rys. 3. Wykres funkcji Langevina

Równanie (2.1) rozwiązuje się iteracyjnie. W pierwszej iteracji zakłada się jedynie obecność pola pochodzącego od rozkładu gęstości elektronowej solwatowanej cząsteczki (tzn. $\bar{E}_i^{LD} = 0$). Po obliczeniu wartości rzutu zbioru N dipoli na kierunek powyższego pola znajduje się wartość lokalnego pola na i -tym węźle kubicznej sieci uwzględniając pole od pozostałych dipoli otoczenia. Całkowite pole lokalne wyrażone równaniem (2.1), powodujące wygenerowanie w n -tej iteracji wartość rzutu momentu dipolowego na to pole, przedstawia zależność:

$$\bar{E}_i^n = \left[\bar{E}_i^o - \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}^3} \left(\bar{\mu}_{j,LD}^{n-1} - 3(\bar{r}_{ij} \bar{\mu}_{j,LD}^{n-1}) \bar{r}_{ij} / r_{ij}^2 \right) \right], \quad (2.4)$$

gdzie $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$.

W obliczeniach iteracyjnych uwzględniamy dwa konkurencyjne procesy, pierwszy z nich polega na orientującym działaniu pola elektrycznego solwatowanej cząsteczki na trwałe moment dipolowy cząsteczek otoczenia, które powoduje takie ustawienie dipola aby jego energia była minimalna. Z drugiej strony minimum energii dla dwóch oddziaływujących dipoli znajdujemy przy ich antyrównoległej orientacji. Uwzględnienie w obliczeniach tych konkurujących procesów powoduje, iż proces uzbieźnienia jest bardzo wolny (od około 60 do 100 iteracji). Warshel zaproponował alternatywny (nieiteracyjny) sposób wyznaczania polaryzacji dipoli Langevina (2.2), w którym nie uwzględnia się w równaniu (2.1) składowej pola elektrycznego pochodzącego od pozostałych cząsteczek otoczenia ($\bar{E}_i^{LD}$) [64]. Powyższe ujęcie prowadzi do modyfikacji argumentu funkcji Langevina:

$$z_i = \frac{|\boldsymbol{\mu}_s| |E_i^o|}{kTd(r_i)}, \quad (2.5)$$

gdzie E_i^o jest polem elektrostatycznym pochodzącym od rozkładu gęstości elektronowej cząsteczki rozpuszczonej. Wielkość $d(r_i)$ występująca w równaniu (2.5) pełni rolę stałej dielektrycznej i jest funkcją ekranującą, która powoduje osłabienie efektu działania pola lokalnego na dipol zawieszony w węźle kubicznej siatki (r_i jest najmniejszą odległością między cząsteczką rozpuszczalnika i danym atomem cząsteczki solwatowanej). W mo-

delu nieiteracyjnym w znacznym stopniu skraca się czas obliczeń, jednak rezultaty w dużym stopniu zależą od postaci funkcji $d(r_i)$, która staje się parametrem metody. Ponadto, przy tak uproszczonym schemacie optymalizujemy tylko wartości momentów dipolowych otoczenia, natomiast kierunki wektorów są нефизyczne. W związku z powyższym, wszystkie wyniki prezentowane w tej pracy oparte są na iteracyjnym sformułowaniu modelu LD/MC.

Po wyznaczeniu orientacji zbioru trwałych dipoli Langevina na kierunek lokalnego pola w procesie samouzgodnienia, uwzględniane są wartości wyindukowanych momentów dipolowych w każdym punkcie regularnej siatki zgodnie z relacją:

$$\overline{\mu}_{i,LD}^{ind} = \alpha_{LD} \overline{E}_{i,LD}^n, \quad (2.6)$$

gdzie α_{LD} jest polaryzowalnością cząsteczki rozpuszczalnika, $\overline{E}_{i,LD}^n$ jest polem elektrycznym pochodzącym od rozkładu gęstości elektronowej cząsteczki rozpuszczonej jak również od trwałych i wyindukowanych momentów dipolowych otoczenia:

$$\overline{E}_{i,LD}^n = \left[\overline{E}_i - \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}^3} \left(\overline{\mu}_{j,LD}^{ind,n-1} - 3(\overline{r}_{ij} \overline{\mu}_{j,LD}^{ind,n-1}) \overline{r}_{ij} / r_{ij}^2 \right) \right]. \quad (2.7)$$

Ponadto obliczane są wartości wyindukowanych momentów dipolowych na każdym atomie cząsteczki rozpuszczonej przez sumaryczne pole pochodzące od trwałych dipoli Langevina:

$$\overline{\mu}_{i,sol}^{ind} = \alpha_{i,sol} \overline{E}_i^{LD}, \quad (2.8)$$

gdzie $\alpha_{i,sol}$ jest polaryzowalnością i -tego atomu solwatowanej cząsteczki.

Entalpia swobodnej solwatacji w modelu LD/MC dana jest wyrażeniem:

$$\Delta G_{sol} = \Delta G_{LD} + \Delta G_{ind,sol} + \Delta G_{ind,LD} + \Delta G_{bulk}, \quad (2.9)$$

w którym

$$\Delta G_{LD} = -1/2 \sum_i^N \overline{\mu}_i^{LD} \overline{E}_i^o, \quad (2.10)$$

$$\Delta G_{ind,sol} = -1/2 \sum_i^{sol,atoms} \bar{\mu}_{i,sol}^{ind} \bar{E}_i^{LD}, \quad (2.11)$$

$$\Delta G_{ind,LD} = -1/2 \sum_i^N \bar{\mu}_{i,LD}^{ind} \bar{E}_i^o, \quad (2.12)$$

$$\Delta G_{bulk} = -\frac{0.5Q^2}{R} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) - \frac{0.5M^2(2\varepsilon - 2)}{R^3(2\varepsilon + 1)}, \quad (2.13)$$

gdzie ΔG_{LD} jest energią zbioru N dipoli Langevina w polu elektrostatycznym pochodzącym od rozkładu ładunków na cząsteczce rozpuszczonej, $\Delta G_{ind,sol}$ i $\Delta G_{ind,LD}$ reprezentują energie wyindukowanych momentów dipolowych cząsteczki rozpuszczonej i cząsteczek otoczenia w zewnętrznym polu elektrycznym pochodzącym kolejno od zbioru trwałych dipoli Langevina oraz od rozkładu ładunku na cząsteczce solwatowanej. Natomiast ΔG_{bulk} jest elektrostatyczną energią oddziaływania kulistej sfery o promieniu R , zawierającej cząsteczkę solwatowaną wraz ze zbiorem dipoli Langevina z nieskończonym otoczeniem reprezentowanym przez przenikalność elektryczną ε . Pierwszy wyraz po prawej stronie w równaniu (2.13) jest wyrażeniem Borna dla solwatowanego jonu, w którym Q jest ładunkiem elektrycznym sfery. Drugi wyraz jest równaniem Onsagera, w którym M jest całkowitym momentem dipolowym sfery. W tabeli 1 podano wartości parametrów molekularnych, których użyto do opisu oddziaływania cząsteczek z rozpuszczalnikiem w ramach modelu LD/MC. Wielkości takie jak momenty dipolowe (μ_s), polaryzowalności cząsteczek rozpuszczalnika (α_{LD}) oraz polaryzowalności atomowe (α_i) [70,71], oparte są na wynikach eksperymentalnych, natomiast w celu określenia optymalnych wartości promieni otoczenia, w których zawarte są punktowe dipole reprezentujące cząsteczki rozpuszczalnika, dokonano szeregu obliczeń testowych entalpii swobodnych solwatacji wybranych cząsteczek obojętnych jonów. Wyniki obliczeń entalpii swobodnych hydratacji porównywano następnie z wartościami doświadczalnymi. Podkreślenia wymaga fakt, że w przypadku rozpuszczalnika jakim jest woda, przyjęcie wartości R w zakresie 12-18 Å prowadzi do uwzględnienia, w toku iteracyjnych obliczeń, ok. 250 - 450 dipoli otoczenia. Wartości promieni van der Waalsa (r_{vdW}) zostały zaczerpnięte z pracy Luzhkova i Warshela [65]. Odległości (Δ) między punktowymi dipolami w regularnej sieci wynikają z makroskopowej gęstości rozpuszczalnika.

Tabela 1. Parametry modelu LD/MC

Cząsteczki rozpuszczalnika

parametr	woda	chloroform
moment dipolowy (μ_s), D	1.85	1.14
polaryzowalność (α), $\text{\AA}^3$	1.45	8.53
odległość (Δ), $\text{\AA}$	3.0	5.4
promień sfery (R), $\text{\AA}$	12-18	22
stała dielektryczna (ϵ)	78	4.81

Cząsteczki solwatowane

atom	r_{vdW} , $\text{\AA}$	polaryzowalność, $\text{\AA}^3$
H	1.2	0.386
C	2.0	1.230
N	1.4	1.030
O	1.3	0.664

Potencjał elektrostatyczny i tym samym pole elektrostatyczne jakie wytwarza solwatowana cząsteczka w węzłach regularnej sieci jest, w modelu LD/MC reprezentowany przez tzw. skumulowane atomowe momenty multipolowe (CAMP) [72]. CAMP są obliczane w lokalnych układach współrzędnych, które umieszczone są na poszczególnych atomach danej cząsteczki.

Klasyczną, kartezjańską postać równania na molekularne momenty multipolowe uzyskuje się przez rozwinięcie w szereg Taylora potencjału elektrostatycznego w środku wybranego układu współrzędnych [69]. Potencjał w punkcie P , pochodzący od zbioru N

ładunków, dla których odległość L_i od początku układu współrzędnych znacznie mniejsza od ich odległości R_i od punktu P jest dany wyrażeniem:

$$V(P) = \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{R_i} , \quad (2.14)$$

gdzie $\frac{q_i}{R_i}$ można rozwinąć w szereg Taylora:

$$V(x,y,z) = V(R) + \frac{dV_1}{1!} + \frac{dV_2}{2!} \dots , \quad (2.15)$$

gdzie R jest odległością między środkiem układu współrzędnych a punktem P , w którym liczymy wartość potencjału. Równanie (2.15), po uprzednim rozwinięciu analitycznym pochodnych dV_1 oraz dV_2 , możemy zapisać w postaci zwartej:

$$V(P) = \frac{q}{R} - \bar{\mu} \nabla \frac{1}{R} + \bar{Q} : \nabla \nabla \frac{1}{R} \dots . \quad (2.16)$$

W równaniu (2.16) kolejne wyrazy zawierają potencjały pochodzące od kolejnych momentów elektrycznych, od rzędu zerowego (monopol) do rzędu 2^2 (kwadrupol). Wyraz pierwszy jest potencjałem pochodzącym od wypadkowego ładunku umieszczonego w początku układu współrzędnych:

$$q = \sum_i^N q_i \quad (2.17)$$

Wyraz drugi to potencjał pochodzący od dipola o momencie dipolowym:

$$\bar{\mu} = \frac{1}{1!} \sum_i q_i \bar{R}_i \quad (2.18)$$

Trzeci wyraz pochodzi od kwadrupola o momencie kwadrupolowym:

$$\bar{Q} = \frac{1}{2!} \sum_i q_i \bar{R}_i \bar{R}_i \quad (2.19)$$

Dowolny molekularny moment multipolowy występujący w powyższym rozwinięciu można przedstawić jako wartość oczekiwaną odpowiedniego operatora położenia [72]:

$X^k Y^l Z^m$, gdzie $k, l, m = 1, 2, 3, \dots$:

$$\langle X^k Y^l Z^m \rangle = \sum_i^{\text{atomy}} Z_i x^k y^l z^m - \sum_i^{AO} \sum_j^{AO} P_{ij} \langle I | x^k y^l z^m | J \rangle , \quad (2.20)$$

gdzie Z_i -ładunek jądra i -tego atomu, P_{ij} element macierzy gęstości elektronowej.

Po poddaniu powyższego wyrażenia dekompozycji do addytywnych atomowych momentów multipolowych (AAMM):

$$\langle X^k Y^l Z^m \rangle_i = Z_i \langle X^k Y^l Z^m \rangle_i = Z_i x_i^k y_i^l z_i^m - \sum_{I \in i} \sum_j^{AO} P_{IJ} \langle I | x^k y^l z^m | J \rangle \quad (2.21)$$

i eliminacji w każdym kolejnym addytywnym momencie multipolowym wkładu członów niższego rzędu, uzyskuje się następujące wyrażenie na skumulowane atomowe momenty multipolowe (CAMM) [72]:

monopol:

$$q_i = Z_i - \sum_{I \in i} \sum_j^{AO} P_{IJ} S_{IJ} \quad (2.22)$$

dipol:

$$\mu_i^u = \sum_{I \in i} \sum_j^{AO} P_{IJ} (S_{IJ} u_i - \langle I | u | J \rangle) \quad (2.23)$$

($u = x, y, z$)

kwadrupol:

$$Q_i^{uv} = \sum_{I \in i} \sum_j^{AO} P_{IJ} (u_i \langle I | v | J \rangle + v_i \langle I | u | J \rangle - u_i v_i S_{IJ} - \langle I | uv | J \rangle) \quad (2.24)$$

($u, v = x, y, z$)

Wartości skumulowanych atomowych momentów multipolowych dla badanych cząstek obliczane były z funkcji falowych wyznaczonych półempiryczną metodą walencyjną GRINDOL [73], jak również z obliczeń *ab initio*.

Wyniki obliczeń uzyskanych przy wykorzystaniu modelu LD/MC, w znaczący sposób zależą od położenia i orientacji solwatowanej cząsteczki. W celu wykluczenia arbitralności w określeniu tego położenia zastosowano metodę Monte Carlo [74]. Schemat obliczeń przy wykorzystaniu procedury Monte Carlo, w ramach modelu LD/MC, polega na losowym generowaniu położenia i orientacji układu współrzędnych związanego ze środkiem masy solwatowanej cząsteczki, bądź alternatywnie na losowym określaniu położenia kubicznej siatki względem badanej cząsteczki. W większości symulacji dokonuje się translacji układu współrzędnych w zakresie $\delta r = 0.05-0.1 \text{ \AA}$ oraz rotacji o kąt w granicach $\delta \xi = 5-10^\circ$. Każdy nowy stan układu (konfiguracja) otrzymywany jest w sposób zgodny z żądaniem równego prawdopodobieństwa, ponieważ liczby przypadkowe są losowane bez wag. W każdym kolejnym kroku obliczenia wartości rzutów N dipoli na kierunek lokalnego pola oraz wartości wyindukowanych momentów dipolowych są wykonywane iteracyjnie (równania (2.1)-(2.3) oraz (2.6)-(2.7)). Po wymodelowaniu zbioru zaakceptowanych konfiguracji, zgodnie ze schematem metody

Monte Carlo, uśredniamy rzuty punktowych dipoli reprezentujących rozpuszczalnik na kierunek lokalnego pola oraz wartości entalpii swobodnych solwatacji. Uśrednione, w powyższy sposób, wartości rzutów momentów dipolowych rozpuszczalnika na kierunek lokalnego pola (jak również wartości wyindukowanych momentów dipolowych), pozwalają na znalezienie efektywnego pola reakcji działającego na badaną cząsteczkę.

2.2 Kwantowo-chemiczna wersja metody LD/MC (QM/LD/MC)

Trwałe i wyidukowane momenty dipolowe (uśrednione w rozumieniu metody Monte-Carlo) generują potencjał elektrostatyczny na każdym atomie cząsteczki rozpuszczonej:

$$V = V_{perm} + V_{ind} . \quad (2.25)$$

Hamiltonian układu oddziałującego z otoczeniem można przedstawić równaniem (w jednostkach atomowych):

$$\hat{H} = \hat{H}^o - \sum_{i=1}^{elektrony} V_i(\vec{r}_i) + \sum_{A=1}^{atomy} Z_A V_A(\vec{R}_A) . \quad (2.26)$$

Pierwszy wyraz po prawej stronie równania (2.26) jest hamiltonianem układu izolowanego, wyraz drugi i trzeci oznaczają, kolejno energię potencjalną elektronów oraz jąder w polu elektrycznym otoczenia. Postać hamiltonianu (2.26) dla cząsteczki oddziałującej z otoczeniem prowadzi do modyfikacji elementów macierzowych jednoelektronowego operatora HFR. Potencjał elektrostatyczny działający na elektron ($V(\vec{r}_i)$) można określić poprzez rozwinięcie w szereg Taylora potencjału elektrostatycznego wokół położenia jądra:

$$\begin{aligned} V(\vec{r}) &= V(\vec{R}_A) + \nabla V_{\vec{R}_A}(\vec{r} - \vec{R}_A) + \dots \\ &= V(\vec{R}_A) - \vec{E}_{\vec{R}_A}(\vec{r} - \vec{R}_A) + \dots, \end{aligned} \quad (2.27)$$

gdzie $\vec{E}_{\vec{R}_A}$ jest wektorem natężenia pola elektrycznego. Elementy macierzowe operatora HFR przyjmują zatem następującą postać:

$$F_{\mu\nu} = F_{\mu\nu}^o - V(\vec{R}_A) \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle + \vec{E}_{\vec{R}_A} \langle \phi_\mu | (\vec{r} - \vec{R}_A) | \phi_\nu \rangle \quad \mu, \nu \in A, \quad (2.28)$$

gdzie $\langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle$ i $\langle \phi_\mu | (\vec{r} - \vec{R}_A) | \phi_\nu \rangle$ są odpowiednio całkami nakładania i całkami dipolowego momentu przejścia. Energia potencjalna ładunków rdzeni atomowych w polu elektrostatycznym otoczenia:

$$\sum_A^{atomy} Z'_A V_A(\bar{R}_A), \quad (2.29)$$

gdzie Z'_A , jest efektywnym ładunkiem rdzenia atomu A, jest uwzględniana jako wkład do energii całkowitej cząsteczki.

Pole reakcji pochodzące od cząsteczek otoczenia, w przypadku metody *ab initio* (program MICROMOL [75]) zostało uwzględnione na innej drodze. Punktowe momenty dipolowe Langevina, których rozkład wokół solwatowanej cząsteczki jest uzyskiwany w wyniku obliczeń metodą LD/MC mogą być reprezentowane przez zbiór punktowych ładunków elektrycznych. W takim ujęciu istnieje pewna dowolność w wyborze wzajemnej odległości ładunków reprezentujących moment dipolowy, ponieważ zgodnie z definicją $\bar{\mu}_{LD} = q\bar{l}$, iloczyn $q\bar{l}$ jest wielkością stałą. Rezygnacja z obrazu punktowego momentu dipolowego (dla cząsteczek otoczenia), na rzecz ładunków punktowych, przy niewłaściwym wyborze odległości $\bar{l}$, może prowadzić do dużych błędów w obliczeniach wartości potencjałów elektrostatycznych generowanych na atomach cząsteczki rozpuszczonej. Testowe wyniki obliczeń numerycznych wskazują, że przyjęcie wartości $\bar{l}$ w zakresie 0.5-1.0 a.u. redukuje błąd w wartościach potencjałów do kilku procent. Dla zbioru punktowych ładunków elementy macierzowe operatora HFR można zdefiniować w następujący sposób:

$$F_{\mu\nu} = F_{\mu\nu}^o + \left\langle \phi_\mu \left| \sum_{i=1}^M \frac{q_i}{r_i} \right| \phi_\nu \right\rangle, \quad (2.30)$$

gdzie sumowanie rozciąga się po wszystkich punktowych ładunkach. Całki w powyższych równaniach mają sens fizyczny energii elektrostatycznego oddziaływania między rozkładem gęstości elektronowej $\phi_\mu\phi_\mu$ ($\phi_\mu\phi_\nu$) i zbiorem punktowych ładunków otoczenia. Jako wkład do energii całkowitej cząsteczki, uwzględniamy energię oddziaływania zbioru ładunków otoczenia z ładunkami jąder:

$$\sum_A \sum_i \frac{Z_A q_i}{R_{Ai}}. \quad (2.31)$$

Obliczenia metodą SCF z operatorem pola reakcji (2.28) wykonywane są w sposób iteracyjny. W pierwszej kolejności wyznaczane są wartości potencjałów elektrostatycznych (2.25), generowanych na atomach cząsteczki rozpuszczonej (metoda LD/MC). Następnie rozwiązywane są równania HFR z operatorem pola reakcji (2.28) i wyliczane nowe wartości CAMM (równania (2.22)-(2.24)), które z kolei generują nowe wartości pola elektrostatycznego w każdym węźle kubicznej sieci, co prowadzi do nowych war-

tości potencjałów elektrostatycznych (2.25) pochodzących od cząsteczek otoczenia. Proces ten powtarzany jest, aż do samouzgodnienia wartości energii całkowitej (około 5-6 iteracji).

2.3 Wyniki obliczeń entalpii swobodnych hydratacji dla wybranych układów molekularnych

Rezultaty obliczeń entalpii swobodnych prezentowane w tym rozdziale oparte są na metodzie LD/MC. Wartości skumulowanych atomowych momentów multipolowych (CAMP) zostały wyznaczone metodą GRINDOL. W tabelach 2 i 3 zestawiono wyniki obliczeń entalpii swobodnych hydratacji dla 13 cząsteczek obojętnych i 10 jonów. Optymalne geometrie, dla badanych układów, zostały wyznaczone metodą AM1 [29]. Wyniki obliczeń pozostają w dobrej zgodności z wartościami eksperymentalnymi. Średni błąd dla obliczonych wartości entalpii swobodnych hydratacji wynosi odpowiednio 0.9 kcal/mol dla cząsteczek obojętnych oraz 3.8 kcal/mol dla jonów.

Tabela 4 zawiera wyniki obliczeń entalpii swobodnych hydratacji dla 17 aminokwasów. Optymalne geometrie (krystalograficzne) wszystkich aminokwasów zostały zaczerpnięte z danych literaturowych [76]. Analiza rezultatów pokazuje dobrą korelację między wartościami teoretycznymi i eksperymentalnymi. Należy jednak zaznaczyć, że geometria krystalograficzna nie musi odzwierciedlać minimum energii dla układu znajdującego się polarnym rozpuszczalniku. Dla cząsteczek o tak skomplikowanej budowie jak aminokwasy, należałoby dokonać obliczeń entalpii swobodnej hydratacji dla szeregu konformacji wykazujących lokalne minima energetyczne i następnie dokonać uśrednienia boltzmannowskiego. Istotną obserwacją jest również to, że od 20 do 30% całkowitej wartości entalpii swobodnej hydratacji, dla rozpatrywanych aminokwasów stanowią wkłady indukcyjne ($\Delta G_{ind,LD}$ i $\Delta G_{ind,sol}$).

Model LD/MC wykorzystano również do obliczeń ΔG_{sol} zasad azotowych kwasów nukleinowych: (A) adeniny, (G) guaniny, (T) Tyminy, (C) cytozyny, jak również kompleksów tychże zasad z wiązaniem wodorowym (HB) oraz kompleksów o równoległym ułożeniu par (ST) (tabela 5). Geometrie dla izolowanych zasad azotowych jak również dla badanych kompleksów pochodzą z eksperymentalnych badań strukturalnych B-DNA [77]. Ze względu na fakt, że nie istnieją eksperymentalnie wyznaczone wartości entalpii swobodnych hydratacji, uzyskane rezultaty porównano z wynikami uzyskanymi przy użyciu innych metod (Tabela 6). Analiza rezultatów pokazuje, że

wartości ΔG_{sol} dla badanych zasad maleją w szeregu: G > C > T > A. Podobne rezultaty otrzymali Miller i Kollman [78], Elcock i Richards [79] oraz Young i Hiller [80], jednakże porównanie bezwzględnych wartości ΔG_{sol} wskazuje na znaczne różnice w uzyskanych wynikach w zależności od użytej metody obliczeniowej. Powyższy fakt, wskazuje na konieczność bardziej szczegółowych badań związanych z analizą adekwatności stosowania modeli otoczenia w odniesieniu do układów o znaczeniu biologicznym. Podobnie jak w przypadku aminokwasów, istotny wkład do całkowitej entalpii swobodnej hydratacji zasad azotowych wnoszą wkłady indukcyjne ($\Delta G_{ind,LD}$ i $\Delta G_{ind,sol}$). Wartości ΔG_{sol} w przypadku kompleksów HB są w dobrej zgodności z wynikami obliczeń dokonanych przez Kollmana i Cieplaka metodą FEP [81]. Natomiast w przypadku kompleksów ST metoda LD/MC daje wartości wyraźnie mniejsze. Podobnie jak w przypadku aminokwasów, jednym z istotnych czynników wpływających na wyniki obliczeń ΔG_{sol} może mieć wybór geometrii dla badanych kompleksów [82].

Należy zaznaczyć, że podobne wyniki dla entalpii swobodnych hydratacji uzyskuje się metodą QM/LD/MC.

Tabela 2. Obliczone (LD/MC) [68] i eksperymentalne wartości entalpii swobodnych hydratacji (kcal/mol) wybranych cząsteczek obojętnych

<i>Cząsteczka</i>	ΔG_{LD}	$\Delta G_{ind,LD}$	$\Delta G_{ind,sol}$	ΔG_{bulk}	ΔG_{sol}	<i>Eksp.</i> ^a
H₂O	-4.9	-0.7	-0.3	-0.6	-6.5	-6.3
NH₃	-3.3	-0.8	-0.8	-0.1	-5.1	-4.3
(CH₃)₂CO	-3.0	-0.7	-0.9	-0.2	-4.8	-3.8
CH₃OH	-2.5	-0.5	-0.4	-0.2	-3.7	-5.1
CH₃CN	-4.0	-1.0	-0.3	-0.3	-5.6	-3.9
CH₃NH₂	-2.6	-0.2	-0.3	-0.3	-3.4	-4.5
CH₃COOH	-4.1	-0.6	-0.2	-0.7	-6.3	-6.7
Imidazol	-4.0	-0.9	-0.4	-0.2	-5.5	-5.9 ^b , -10.2
C₆H₆	-0.1	-0.0	-0.0	-0.1	-0.2	-0.9
PhOH	-3.2	-0.9	-0.4	-0.3	-4.8	-6.6
CH₃CONH₂	-5.4	-1.2	-0.6	-0.3	-7.5	-9.7
PhNH₂	-2.6	-0.6	-0.8	-0.4	-4.4	-4.9
PhCN	-3.7	-1.0	-0.6	-0.4	-5.7	-4.8

^a [5]. Alkorta, I.; Villar, H. O.; Perez, J. J. *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 620. Cabani, S.; Giani, P.; Molica, V.; Lepori, L. *J. Solut. Chem.* **1981**, 10, 563. Ben-Naim, A.; Marcus, Y. *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 2016. Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6109. ^b [28]

Tabela 3. Obliczone (LD/MC) [68] i eksperymentalne wartości entalpii swobodnych hydratacji (kcal/mol) wybranych jonów

<i>Jon</i>	ΔG_{LD}	$\Delta G_{ind,LD}$	$\Delta G_{ind,sol}$	ΔG_{bulk}	ΔG_{sol}	<i>Eksp.</i>
H₃O⁺	-65.2	-19.9	-1.7	-14.6	-101.5	-104
HO⁻	-61.3	-15.4	-0.3	-16.0	-93.0	-106
HCOO⁻	-52.8	-13.6	-0.5	-15.3	-82.2	-80
NH₄⁺	-50.6	-16.9	-0.3	-13.8	-81.6	-79
NO₂⁻	-51.3	-12.9	-0.2	-12.5	-76.9	-72
CH₃COO⁻	-48.4	-11.2	-1.0	-15.2	-75.8	-77
CH₃NH₃⁺	-46.3	-10.6	-0.7	-15.8	-73.3	-70
CN⁻	-47.9	-12.2	-0.1	-12.6	-72.8	-77
CH₃O⁻	-45.7	-10.4	-0.3	-14.8	-71.2	-95
Im⁺	-37.8	-8.1	-0.3	-14.1	-60.3	-62

^a cytowane za: Alkorta, I.; Villar, H. O.; Perez, J. J. *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 620.

Tabela 4. Obliczone (LD/MC) [68] i eksperymentalne wartości entalpii swobodnych hydratacji (kcal/mol) aminokwasów

<i>Amino- kwas</i>	ΔG_{LD}	$\Delta G_{ind,LD}$	$\Delta G_{ind,sol}$	ΔG_{bulk}	ΔG_{sol}	<i>Eksp.</i> ^a
asp	-10.9	-2.6	-1.5	-0.3	-15.3	-10.9
arg	-9.4	-2.3	-1.7	-0.4	-13.8	-10.9
glu	-8.4	-2.0	-0.9	-0.2	-11.5	-10.2
his	-8.1	-1.8	-1.1	-0.3	-11.3	-10.3
asn	-7.9	-1.8	-0.9	-0.2	-10.8	-9.7
ser	-7.2	-1.8	-1.2	-0.3	-10.5	-5.1
thr	-6.3	-1.5	-0.7	-0.3	-8.8	-4.9
leu	-5.7	-1.4	-0.8	-0.4	-8.3	2.3
hpr	-5.7	-1.3	-0.6	-0.3	-7.9	
lys	-5.4	-1.3	-0.8	-0.3	-7.8	-9.5
gly	-5.2	-1.2	-0.6	-0.2	-7.2	
ile	-4.6	-1.2	-0.4	-0.2	-6.4	
tyr	-4.4	-1.1	-0.5	-0.2	-6.2	-6.1
val	-3.9	-1.0	-0.6	-0.2	-5.7	2.0
trp	-3.6	-0.9	-0.5	-0.3	-5.3	-5.9
ala	-3.2	-0.8	-0.3	-0.3	-4.6	1.9
phe	-2.4	-0.5	-0.4	-0.2	-3.5	-0.8

^a Wolfenden, R.; Anderson, L.; Cullis, P.M.; Southgate, C. C. B. *Biochemistry* **1981**, 20, 849. Cytowane za: Wesson, L.; Eisenberg, D. *Protein Sci.* **1992**, 1, 227. Dodatkowo wartości ΔG_{sol} odpowiadają niepolarnym analogom aminokwasów.

Tabela 5. Obliczone wartości (LD/MC) [68] entalpii swobodnych hydratacji (kcal/mol) zasad azotowych kwasów nukleinowych

<i>Cząsteczka</i>	ΔG_{LD}	$\Delta G_{ind,LD}$	$\Delta G_{ind,sol}$	ΔG_{bulk}	ΔG_{sol}
A	-4.3	-1.0	-0.5	-0.2	-6.1
T	-9.6	-2.3	-0.2	-0.1	-12.8
G	-11.4	-2.6	-1.3	-0.3	-15.6
C	-10.3	-2.4	-1.1	-0.4	-14.2
AT(HB)	-10.1	-2.5	-1.1	-0.3	-14.0
GC(HB)	-11.7	-2.7	-1.4	-0.2	-16.0
AT(ST)	-8.0	-1.9	-0.8	-0.3	-11.0
TA(ST)	-8.7	-2.1	-1.0	-0.4	-12.2
GC(ST)	-10.0	-2.4	-1.0	-0.3	-13.7
CG(ST)	-13.4	-3.2	-1.3	-0.5	-18.4

Tabela 6. Względne wartości entalpii swobodnych hydratacji (kcal/mol) zasad azotowych kwasów nukleinowych otrzymanych różnymi metodami

<i>Metoda</i>	<i>A</i>	<i>T</i>	<i>C</i>	<i>G</i>
QM/MM ^a	[-5.1] 0.0	-3.4	-11.2	-8.4
FDPB OPLS ^b	[-10.8] 0.0	0.4	-6.0	-8.9
FDPB CHARMM ^b	[-10.3] 0.0	2.3	-0.9	-5.0
FDPB AMBER ^b	[-10.7] 0.0	-8.4	-7.6	-16.6
AM1-SM2 ^c	[-20.9] 0.0	7.6	2.2	-3.4
SCRf ^d	[-6.5] 0.0	-2.1	-6.5	-9.6
FEP AMBER ^e	[-12.6] 0.0	5.1	-0.1	-7.0
AMBER/TI ^f	[-12.0] 0.0	-0.4	-6.4	-10.4
FEP OPLS ^g	[-11.6] 0.0	-1.5	-8.5	-10.1
LD/MC ^h	[-6.1] 0.0	-6.7	-8.1	-9.5

^a Gao, J. *Biophys. Chem.* **1994**, 51, 253. ^b Mohan, V.; Davis, M.E.; McCammon, J. A.; Pettitt, B. M. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6428. ^c Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 198, 74. ^d Young, P. E.; Hillier, I. H. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 215, 405. ^e Bash, P. A.; Singh, U. C.; Langridge, R.; Kollman, P. A. *Science*, **1987**, 236, 564. ^f Miller, J. L.; Kollman, P. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 8587. ^g Elcock, A. H.; Richards, W. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7930. ^h Lipiński, J.; Bartkowiak, W. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 2159.

2.4 Wpływ rozpuszczalnika na spektroskopowe własności cząsteczek

Wpływ rozpuszczalnika na widma elektronowe cząsteczek określa się mianem solwatochromizmu. Widma absorpcyjne cząsteczek, wyznaczone w różnych rozpuszczalnikach, różnią się tym bardziej od widm w stanie gazowym pod względem położenia, intensywności oraz kształtem pasm, im silniejsze są oddziaływania między cząsteczką rozpuszczoną, a cząsteczkami rozpuszczalnika. Zmiana energii wzbudzenia jest wywołana zmianą energii układu (w stanie podstawowym i wzbudzonym) jaki tworzy badana cząsteczka wraz z otoczeniem, w porównaniu z energią cząsteczki w fazie gazowej [83]. Na temat wpływu rozpuszczalnika na widma absorpcji i emisji powstało szereg teoretycznych opracowań. W zasadzie istnieją dwa ujęcia dotyczące powyższego zagadnienia: z jednej strony rozważania opierają się na kwantowo-chemicznym rachunku zaburzeń [84-87], z drugiej strony problem ten traktuje się w sposób klasyczny [88,89]. Punktem wyjścia we wszystkich cytowanych pracach jest model pola reakcji Onsagera [12]. W takim ujęciu wielkości charakteryzujące rozpuszczalnik (moment dipolowy i polaryzowalność) są wyrażone jako funkcje wielkości makroskopowych, którymi są przenikalność elektryczna ϵ i współczynnik załamania światła n . Obliczenia zmian poziomów energetycznych w obecności rozpuszczalnika doprowadziły do równań, które pokazują, że zależność liczby falowej absorpcji od polarności rozpuszczalnika można uzasadnić wpływem oddziaływań elektrostatycznych i dyspersyjnych między cząsteczkami rozpuszczalnika i cząsteczką rozpuszczoną w stanie podstawowym i wzbudzonym. Decydującym czynnikiem okazuje się być różnica momentu dipolowego cząsteczki rozpuszczonej w stanie podstawowym i wzbudzonym. Oddziaływania dyspersyjne, zależne przede wszystkim od polaryzowalności cząsteczki rozpuszczonej, powodują w każdym rozpuszczalniku niewielkie przesunięcie pasm absorpcji w kierunku fal dłuższych [86,87]. Powyższy efekt jest dominujący w przypadku rozpuszczalników niepolarnych. Ilościowe ujęcie efektu dyspersyjnego w odniesieniu do zjawisk spektroskopowych napotyka jak dotąd na duże trudności. Wyniki obliczeń bardzo silnie zależą od przyjętego modelu oddziaływań dyspersyjnych [90,91]. Obok oddziaływań elektrostatycznych i dyspersyjnych, istotnym czynnikiem mogącym wpływać na widma absorpcyjne jest zmiana geometrii stanu podstawowego cząsteczki (w porównaniu do fazy gazowej) wywołana obecnością rozpuszczalnika (np. efekt mezomeryczny), jak również

możliwość tworzenia wiązań wodorowych przez cząsteczki absorbujące z cząsteczkami rozpuszczalnika. Obecność wiązań wodorowych szczególnie silnie wpływa na przejścia elektronowe typu $n \rightarrow \pi^*$, przesuwając pasmo absorpcji w kierunku fal krótszych [1].

Możliwość ilościowego badania zjawiska solwatochromii metodami chemii kwantowej jest kluczem do zrozumienia szeregu zjawisk, w tym również nieliniowych zjawisk optycznych, w których istotną rolę odgrywają oddziaływania międzycząsteczkowe. W niniejszej pracy do opisu wpływu rozpuszczalnika na elektronowe widma absorpcyjne wybranych cząsteczek zastosowano kwantowo-chemiczną wersję metody LD/MC (QM/LD/MC) [68]. Funkcje falowe stanu podstawowego i stanów wzbudzonych oraz energie przejść elektronowych (metoda oddziaływania konfiguracji (CI) z uwzględnieniem konfiguracji jednokrotnie wzbudzonych) obliczano stosując metodę GRINDOL [73].

Energie stanu podstawowego (E_g) i wzbudzonego (E_e) badanej cząsteczki oddziaływującej z otoczeniem, uzyskane bezpośrednio z obliczeń metodą CI, definiują równania:

$$E_g = \langle \Psi_g | H^o + V_{perm,g} + V_{ind,g} | \Psi_g \rangle, \quad (2.32)$$

$$E_e = \langle \Psi_e | H^o + V_{perm,g} + V_{ind,g} | \Psi_e \rangle, \quad (2.33)$$

gdzie indeks g oznacza, że wartości potencjałów elektrostatycznych generowanych na atomach cząsteczki rozpuszczonej przez otoczenie uzyskane zostały z rozkładu ładunku tejże cząsteczki w stanie podstawowym. Równanie (2.33) zawiera wyrażenie: $\langle \Psi_e | V_{ind,g} | \Psi_e \rangle$, które opisuje niefizyczny efekt związany z oddziaływaniem cząsteczki w stanie wzbudzonym i potencjałem elektrostatycznym $V_{ind,g}$ pochodzącym od wyindukowanych momentów dipolowych generowanych przez rozkład ładunku cząsteczki rozpuszczonej w stanie podstawowym. Formalnie, poprawną wartość energii stanu wzbudzonego opisuje równanie:

$$E_{e,t} = \langle \Psi_e | H^o + V_{perm,g} + V_{ind,e} | \Psi_e \rangle. \quad (2.34)$$

Przybliżoną wartość energii $E_{e,t}$ można wyznaczyć stosując rachunek zaburzeń. Definiując operator zaburzenia jako:

$$V' = V_{ind,e} - V_{ind,g}, \quad (2.35)$$

energia $E_{e,t}$ z dokładnością do pierwszego rzędu względem zaburzenia dana jest równaniem:

$$E_{e,t} \cong E_e + \langle \Psi_e | V_{ind,e} | \Psi_e \rangle - \langle \Psi_g | V_{ind,g} | \Psi_g \rangle. \quad (2.36)$$

Zgodnie z zasadą Francka-Conдона, w czasie aktu absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez cząsteczkę rozpuszczoną, cząsteczki rozpuszczalnika nie zmieniają swoich pozycji i orientacji. Natomiast w obliczeniach energii przejść elektronowych należy uwzględnić różnicę energii związaną z oddziaływaniem cząsteczki rozpuszczonej w stanie podstawowym i wzbudzonym z potencjałami pochodzącymi od wyindukowanych momentów dipolowych generowanych przez rozkład ładunku cząsteczki odpowiednio w stanie podstawowym i wzbudzonym:

$$\Delta E_{ind} = E_{ind,e} - E_{ind,g} = -\frac{1}{2} \left[\langle \Psi_e | V_{ind,e} | \Psi_e \rangle - \langle \Psi_g | V_{ind,g} | \Psi_g \rangle \right]. \quad (2.37)$$

Ostatecznie, energia wzbudzenia elektronowego cząsteczki w rozpuszczalniku obliczana jest zgodnie z równaniem:

$$\begin{aligned} \Delta E_{eg}^S = E_{e,t} - E_g + \Delta E_{ind} = \Delta E_{eg}^S(CI) \\ + \frac{1}{2} \left(\langle \Psi_e | V_{ind,e} | \Psi_e \rangle - \langle \Psi_g | V_{ind,g} | \Psi_g \rangle \right) + \langle \Psi_g | V_{ind,g} | \Psi_g \rangle - \langle \Psi_e | V_{ind,g} | \Psi_e \rangle, \end{aligned} \quad (2.38)$$

gdzie $\Delta E_{eg}^S(CI)$ jest energią przejścia elektronowego wyznaczaną bezpośrednio z obliczeń metodą CI:

$$\Delta E_{eg}^S(CI) = \langle \Psi_e | H^o + V_{perm,g} + V_{ind,g} | \Psi_e \rangle - \langle \Psi_g | H^o + V_{perm,g} + V_{ind,g} | \Psi_g \rangle. \quad (2.39)$$

W związku z powyższym energia przesunięcia solwatochromowego jest równa:

$$\Delta E_{shift} = \Delta E_{eg}^S - \Delta E_{eg}^G(CI), \quad (2.40)$$

gdzie $\Delta E_{eg}^G(CI)$ jest energią przejścia elektronowego dla cząsteczki izolowanej:

$$\Delta E_{eg}^G(CI) = \langle \Psi_e^o | H^o | \Psi_e^o \rangle - \langle \Psi_g^o | H^o | \Psi_g^o \rangle. \quad (2.41)$$

Analizę wpływu rozpuszczalnika (wody) na elektronowe widma absorpcyjne przeprowadzono dla trzech cząsteczek: acetonu, 4-nitroaniliny (PNA) oraz betainy Reicharda (ET-30) (rys. 4) Geometrie stanów podstawowych wymienionych cząsteczek zoptymalizowano metodą AM1 [29]. Pozostałe wielkości spektroskopowe, takie jak energie przejść elektronowych, siły oscylatora oraz momenty dipolowe w stanach podstawowych i wzbudzonych obliczono metodą GRINDOL [73]. W obliczeniach CI uwzględniono wszystkie konfiguracje jednokrotnie wzbudzone dla acetonu i 4-nitroaniliny, natomiast w przypadku betainy Reicharda obliczenia przeprowadzono dla 600 konfiguracji. Wyniki obliczeń dla badanych cząsteczek w fazie gazowej i w wod-

nym rozpuszczalniku zaprezentowano w tabeli 7. We wszystkich badanych cząsteczkach w badaniach eksperymentalnych stwierdzono silne przesunięcia pasm absorpcji (przy przejściu od niepolarnego do polarnego rozpuszczalnika) odpowiadającym najniższym singletowym stanom wzbudzonym (S_1).

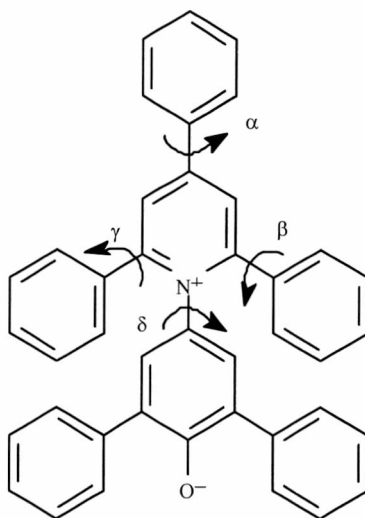
Dla acetonu wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika maksimum pasma absorpcji ($\tilde{\nu}_{\max}$) ($n \rightarrow \pi^*$) przesuwa się w kierunku fal krótszych [92]. Obliczona wartość przesunięcia solwatochromowego wynosi $\Delta\tilde{\nu}_{\max} = 1270 \text{ cm}^{-1}$ i jest bliska wartości eksperymentalnej ($\Delta\tilde{\nu}_{\max} = 1560 \text{ cm}^{-1}$) [92]. Nieco większe wartości $\Delta\tilde{\nu}_{\max}$, w porównaniu z eksperymentem, otrzymali Gao metodą QM/MM ($\Delta\tilde{\nu}_{\max} = 1694 \text{ cm}^{-1}$) [93] oraz De Bolt i Kollman metodą QM/MD ($\Delta\tilde{\nu}_{\max} = 1680 \text{ cm}^{-1}$) [94]. Analogiczne obliczenia dla acetonu metodą PCM przeprowadzili Fox i Röscher [95]. Rezultaty obliczeń tych autorów silnie zależą od parametrów określających rozmiary wnęki molekularnej.

Widmo elektronowe 4-nitroaniliny charakteryzuje się występowaniem silnego pasma absorpcyjnego ($\pi \rightarrow \pi^*$) typu charge - transfer (CT). Moment dipolowy w stanie wzbudzonym (μ_e) jest znacznie większy w porównaniu z momentem dipolowym w stanie podstawowym (μ_g). Obliczone wartości momentów dipolowych dla izolowanej cząsteczki 4-nitroaniliny w stanie podstawowym i wzbudzonym wynoszą odpowiednio $\mu_g = 7.1 \text{ D}$ oraz $\mu_e = 14.3 \text{ D}$. Powyższe wartości są bliskie результатам eksperymentalnym ($\mu_g = 6.2 \text{ D}$, $\mu_e \approx 16 \text{ D}$) [89]. W obecności rozpuszczalnika stan wzbudzony (CT) o dużym momencie dipolowym jest bardziej stabilizowany niż w stanie podstawowym. W związku z tym obserwuje się przesunięcie pasma absorpcji w kierunku fal dłuższych (dodatni solwatochromizm). Obliczona wartość przesunięcia solwatochromowego $\Delta\tilde{\nu}_{\max} = 5753 \text{ cm}^{-1}$ leży pomiędzy dwiema wartościami eksperymentalnymi, które zostały opublikowane przez Millefiori i Zuccarello [96] oraz Suppana [89]. Bardzo podobny rezultat dla $\Delta\tilde{\nu}_{\max}$ otrzymali Karelson i Zerner [97] oraz Fox i Röscher [98].

Betaina Reichardta (ET-30) jest związkiem chemicznym, który wykazuje najsilniejszy ujemny solwatochromizm (przesunięcie pierwszego pasma absorpcji w kierunku fal krótszych wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika) [1,99]. Eksperymentalnie wyznaczona wartość przesunięcia maksimum pasma absorpcji ($\pi \rightarrow \pi^*$) przy przejściu od niepolarnego (eter dwufenylowy) do polarnego (woda) rozpuszczalnika wynosi $\Delta\tilde{\nu}_{\max} = 9730 \text{ cm}^{-1}$ [1,89]. Tak duża wartość przesunięcia solwatochromowego wynika z

ogromnej zmiany polarności pierwszego stanu wzbudzonego CT ($\mu_e = 6.2$ D) [100], w porównaniu do stanu podstawowego ($\mu_g = 14.8$ D) [101].

Obliczone wartości momentów dipolowych w stanie podstawowym i wzbudzonym zaprezentowane są w tabeli 7. Obliczona wartość $\Delta\tilde{\nu}_{\max} = 9156$ cm^{-1} jak również energie przejść elektronowych $\tilde{\nu}_{\max} = 11344$ cm^{-1} (w fazie gazowej) i $\tilde{\nu}_{\max} = 20500$ (w wodzie)



Rys. 4. Betaina Reichardta (ET-30)

odpowiadające pierwszemu pasmu absorpcji barwnika betainowego, dobrze korelują z wynikami eksperymentalnymi dla niepolarnych i polarnych rozpuszczalników [1]. Analiza eksperymentalnie wyznaczonych widm dla badanego związku pokazuje, że wzrostowi energii przejść elektronowych, wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika, towarzyszy spadek intensywności pasma [1]. Powyższy fakt znajduje odzwierciedlenie w obliczonych wartościach siły oscylatora (f) w fazie gazowej i wodnym rozpuszczalniku (tabela 7). Energie przejść elektronowych dla wyższych stanów wzbudzonych (tabela 7) bardzo dobrze charakteryzują strukturę widma elektronowego w zakresie mniejszych długości fal (rys. 6.2. w publikacji [1]) [68]. Wpływ rozpuszczalnika na energie przejść elektronowych wyższych stanów wzbudzonych jest zdecydowanie mniejszy, w porównaniu z energią przejścia $S_0 \rightarrow S_1$. Wpływ rozpuszczalnika na widmo absorpcji betainy Reichardta analizowany był, przy zastosowaniu modeli ciągłych w szeregu publikacjach [90, 102-104]. Jednakże wyniki obliczeń dla wyższych stanów wzbudzonych zostały

opublikowane tylko przez Zenera *i in.* [102]. Wpływ rozpuszczalnika na strukturę geometryczną badanej cząsteczki zostanie omówiony w rozdziale poświęconym nieliniowym zjawiskom optycznym.

Tabela 7. Wpływ rozpuszczalnika na widma absorpcji ($\tilde{\nu}_{\max}$, cm⁻¹), siłę oscylatora (f) i moment dipolowy (μ , D) acetonu, 4-nitroaniliny (PNA) i betainy Reichardta (ET-30)

<i>Cząsteczka</i>	<i>stan elek.</i>	$\tilde{\nu}_{\max}$ <i>faza ga- zowa</i>	f	μ	$\tilde{\nu}_{\max}$ <i>woda</i>	f	μ
aceton	S ₀	0.0		3.8	0.0	-	4.6
	S₁	35478	0.0	0.7	36748	0.0	1.4
PNA	S ₀	0.0		7.1	0.0		9.0
	S₁	30501	0.3560	14.3	24748	0.3332	19.4
ET-30	S ₀	0.0		16.8	0.0		24.3
	S₁	11344	0.3167	2.4	20500	0.0254	5.6
	S ₂	20406	0.0243	0.2			
	S ₃	25325	0.3315	16.3	25793	0.3765	23.5
	S ₄	29737	0.2973	12.9	30777	0.6493	25.0
	S ₅	31775	0.1067	6.9	30938	0.2570	22.0
	S ₆	34030	0.0392	12.3	32404	0.2951	28.8
	S ₇	34418	0.6461	17.1	36836	0.1148	19.7
	S ₈	35208	0.0325	14.9	37301	0.0948	21.1
	S ₉	37208	0.0330	13.4	40523	0.0926	23.3
	S ₁₀	38793	0.0482	12.5	41406	0.7526	25.8
	S ₁₁	40994	0.0236	15.6	42041	0.1325	25.6
	S ₁₂	41202	0.3674				
	S ₁₃	41724	0.5207				

Wyniki obliczeń prezentowane w tym rozdziale jak i rezultaty uzyskane dla innych cząsteczek, w pełni potwierdzają poprawność ilościowego opisu zjawiska solwatochromizmu (dla polarnych rozpuszczalników) przy pomocy modelu QM/LD/MC [68].

3. Nieliniowe zjawiska optyczne

Nieliniowe zjawiska optyczne są to zjawiska związane z odpowiedzią ośrodka na zaburzenia wywołane obecnością dwóch lub więcej pól elektrycznych. Równania materiałowe w postaci liniowych zależności między wektorem polaryzacji ($\bar{P}$) oraz wektorem natężenia pola elektrycznego ($\bar{F}$), są pierwszym przybliżeniem odpowiedzi układu na zaburzenie. Lasery mogą wytwarzać wiązki świetlne o olbrzymiej intensywności, które niosą pola elektryczne dorównujące natężeniom pól elektrycznych panujących w materii. Dla tak silnych pól, zależność między polaryzacją $\bar{P}$ i natężeniem pola $\bar{F}$, nie jest już liniowa [105].

Stosując rozwinięcie perturbacyjne (3.1a) lub rozwinięcie Taylora (3.1b), I -tą składową wektora polaryzacji można zapisać jako [105,106]:

$$P_I = P_{0I} + \chi_{IJ}^{(1)} F_J + \chi_{IJK}^{(2)} F_J F_K + \chi_{IJKL}^{(3)} F_J F_K F_L \dots \quad (3.1a)$$

$$P_I = P_{0I} + \chi_{IJ}^{(1)} F_J + \frac{1}{2} \chi_{IJK}^{(2)} F_J F_K + \frac{1}{6} \chi_{IJKL}^{(3)} F_J F_K F_L \dots \quad I, J, K, L \in (1,2,3,4), \quad (3.1b)$$

gdzie $\chi_{IJ}^{(1)}$ oznacza tensor liniowej podatności dielektrycznej (tensor drugiego rzędu), $\chi_{IJK}^{(2)}$ - tensor kwadratowej podatności dielektrycznej (tensor trzeciego rzędu), $\chi_{IJKL}^{(3)}$ - tensor sześcienniej podatności dielektrycznej (tensor czwartego rzędu). Przy zapisie wzorów 1a i 1b użyto konwencji sumacyjnej Einsteina.

Jeżeli rozpatrzmy nieliniowe oddziaływanie fali elektromagnetycznej z materiałą na poziomie cząsteczek, to składowa całkowitego momentu dipolowego (zdefiniowana w osiach związanych z cząsteczką) jest dana równaniami [107]:

$$\mu_i = \mu_{0i} + \alpha_{ij}^{(1)} F_j + \beta_{ijk}^{(2)} F_j F_k + \gamma_{ijkl}^{(3)} F_j F_k F_l \dots \quad (3.2a)$$

$$\mu_i = \mu_{0i} + \alpha_{ij}^{(1)} F_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk}^{(2)} F_j F_k + \frac{1}{6} \gamma_{ijkl}^{(3)} F_j F_k F_l \dots \quad i, j, k, l \in (x, y, z), \quad (3.2b)$$

gdzie $\alpha_{ij}^{(1)}$, $\beta_{ijk}^{(2)}$ oraz $\gamma_{ijkl}^{(3)}$, są odpowiednio tensorami polaryzowalności molekularnej, polaryzowalności drugiego rzędu (hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu) oraz polaryzowalności trzeciego rzędu (hiperpolaryzowalności drugiego rzędu).

Generalnie składowe tensorów podatności jak i polaryzowalności są funkcjami częstości kołowej (ω) pól świetlnych. Zakładając istnienie tylko jednego ciągu fal, oscylujące pole elektryczne można zdefiniować jako:

$$F = F_0 + F \cos \omega t, \quad (3.3)$$

gdzie F_0 jest składową statyczną pola elektrycznego. Podstawienie równania (3.3) do równania (3.2b) prowadzi do następującej zależności:

$$\begin{aligned}\mu_i = & \mu_{0i} + \alpha_{ij}(0)F_{0j} + \alpha_{ij}(-\omega; \omega)F_{\omega j} \cos \omega t + \frac{1}{2}\beta_{ijk}(0)F_{0j}F_{0k} \\ & + \frac{1}{4}\beta_{ijk}(0; \omega, -\omega)F_{\omega j}F_{\omega k} + \beta_{ijk}(-\omega; \omega, 0)F_{0j}F_{\omega k} \cos \omega t \\ & + \frac{1}{4}\beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)F_{\omega j}F_{\omega k} \cos 2\omega t + \frac{1}{6}\gamma_{ijkl}(0)F_{0j}F_{0k}F_{0l} \\ & + \frac{1}{4}\gamma_{ijkl}(-2\omega; \omega, \omega, 0)F_{0j}F_{\omega k}F_{\omega l} \cos 2\omega t + \frac{1}{24}\gamma_{ijkl}(-2\omega; \omega, \omega, \omega)F_{\omega j}F_{\omega k}F_{\omega l} \cos 3\omega t + \dots\end{aligned}\quad (3.4)$$

Równanie (3.4) w sposób fenomenologiczny opisuje szereg zjawisk optycznych będących przedmiotem badań optyki nieliniowej.

Powyższe rozumowanie może być rozciągnięte na dowolny ciąg fal o różnych częstościach kołowych ($\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2 \dots$). Klasyfikację ważniejszych nieliniowych procesów optycznych przedstawiono w tabeli 8. Przyjęto tutaj często stosowaną w optyce nieliniowej konwencję, że częstości kołowe (ω) fal wychodzących z ośrodka (cząsteczki) oznacza się znakiem minus a częstości kołowe fal wchodzących przyjmuje jako dodatnie. Hiperpolaryzowalność molekularna $\beta_{ijk}^{(2)}$ będąca tensorem trzeciego rzędu, w ogólnym przypadku o 27 składowych, jest odpowiedzialna za drugorzędowe efekty nieliniowe. W cząsteczkach centrosymetrycznych składowe tensora $\beta_{ijk}^{(2)}$ są tożsamościowo równe zero. Hiperpolaryzowalność $\gamma_{ijkl}^{(3)}$ jest tensorem czwartego rzędu o 81 składowych opisującym efekty trzeciorzędowe. Efekty trzeciorzędowe ujawniają się także w cząsteczkach centrosymetrycznych. Składowe tensorów β_{ijk} i γ_{ijkl} spełniają tzw. zasadę symetrii Kleinmana [108]:

$$\beta_{ijj} = \beta_{jji} = \beta_{jjj} \quad i \neq j \quad (3.5a)$$

$$\gamma_{ijjj} = \gamma_{jjii} = \gamma_{ijji} = \gamma_{jiii} \quad i \neq j \quad (3.5b)$$

Powyższe relacje, powodujące znaczną redukcję niezależnych i niezerowych składowych tensorów, są ściśle spełnione dla statycznych pól elektrycznych ($\omega = 0$). Dalsze zmniejszenie liczby składowych tensorów związane jest z elementami symetrii cząsteczki.

Równania (3.2a) (rozwiniecie perturbacyjne) oraz (3.2b) (rozwiniecie Taylora) stanowią podstawę dwóch konwencji (konwencja B i T) opisu, stosowanych w optyce nieliniowej, dla hiperpolaryzowalności β i γ [107]. Analiza równania (3.4) pokazuje, że

Tabela 8. Zestawienie podstawowych nieliniowych procesów optycznych

Hiperpolaryzowalność	Proces optyczny	Oznaczenie ^a
Efekty drugiego rzędu		
$\beta(-2\omega; \omega, \omega)$	generacja drugiej harmonicznej	SHG
$\beta(-\omega; 0, \omega)$	elektrooptyczny efekt Pockelsa	EOPE
$\beta(0; -\omega, \omega)$	czyszczenie (prostowanie) optyczne	OR
$\beta(-\omega_3; \omega_1, \omega_2)$	generacja częstości sumacyjnej	SFG
Efekty trzeciego rzędu		
$\chi(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$	generacja trzeciej harmonicznej	THG
$\chi(-2\omega; \omega, \omega, 0)$	indukowana statycznym polem generacja drugiej harmonicznej	EFISH
$\chi(-\omega; 0, 0, \omega)$	indukowane statycznym polem czyszczenie optyczne	EFIOR
$\chi(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	zdegenerowane mieszanie czterech fal	DFWM
$\chi(0; 0, \omega, -\omega)$	efekt Kerra	EFIKE
$\chi(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$	czterofalowa generacja częstości sumacyjnej	-

^a skróty nazw poszczególnych procesów optycznych pochodzą z języka angielskiego.

dla $\omega = 0$ hiperpolaryzowalności β i γ , opisujące odpowiednio różne drugorzędowe i trzeciorzędowe zjawiska optyczne, przyjmują jedną wartość odpowiadającą statycznemu polu elektrycznemu. Analogiczny wniosek wynika z równania (3.2a). Powyższa własność (spełniona tylko w odniesieniu do konwencji B i T) jest podstawowym warunkiem poprawnego opisu dyspersji hiperpolaryzowalności β i γ . Należy zaznaczyć, że wartości β^T i γ^T w konwencji T są odpowiednio większe o czynnik 2 oraz 6 od wartości β^B i γ^B w konwencji B ($\beta^T = 2\beta^B$; $\gamma^T = 6\gamma^B$). W niniejszej pracy wszystkie równania definiujące hiperpolaryzowalności β i γ określone są w konwencji T, natomiast wyniki obliczeń oraz rezultaty eksperymentalne przedstawione są w konwencji B.

Podatności makroskopowe $\chi^{(n)}$, które występują w równaniach (3.1a) i (3.1b), są wielkościami charakteryzującymi intensywność nieliniowej odpowiedzi materiału ja-

ko całości (kryształ, ciecz, roztwór itp.). Z drugiej strony składnikami badanych materiałów są cząsteczki chemiczne, charakteryzowane przez mikroskopowe polaryzowalności ($\alpha^{(1)}$, $\beta^{(2)}$ i $\gamma^{(3)}$). Ponieważ w metodach eksperymentalnych wyznaczane są jedynie podatności makroskopowe, obliczenie mikroskopowych polaryzowalności wymaga zdefiniowania związku między tymi wielkościami [105,109,110]. Taka definicja, z konieczności, prowadzi do przyjęcia określonego modelu wnętrza dielektryka i określenia mikroskopowego (efektywnego) pola elektrycznego (uwzględniającego pole reakcji pochodzące od cząsteczek otoczenia), działającego na indywidualną cząsteczkę. Tylko w przypadku rozrzedzonych gazów zewnętrzne pole elektryczne (ze względu na duże odległości między cząsteczkami), może być utożsamione z efektywnym polem działającym na pojedynczą cząsteczkę. Efekt związany z modyfikacją zewnętrznego pola jest przybliżany przez czynniki pola lokalnego (f), co prowadzi do następującej ogólnej zależności między podatnościami a polaryzowalnościami odpowiednich rzędów (w przypadku materiałów organicznych)[105]:

$$\chi^{(n)} = N \prod_k f_k \phi^{(n)}, \quad (3.6)$$

gdzie $\phi^{(n)} = \alpha^{(1)}, \beta^{(2)}, \gamma^{(3)}$, N jest liczbą cząsteczek w jednostce objętości natomiast k jest liczbą czynników pola lokalnego ($k = 1$ dla $\alpha^{(1)}$, $k = n+1$ dla $\beta^{(2)}$ i $\gamma^{(3)}$). Dla pól statycznych lub pól o niskiej częstotliwości kołowej (ω) przyjmuje się czynniki pola lokalnego wynikające z teorii Onsagera dla substancji polarnych [14]:

$$f = \frac{\varepsilon(n_\omega^2 + 2)}{n_\omega^2 + 2\varepsilon}. \quad (3.7)$$

W przypadku pól zmiennych, do równania (3.6) wprowadzane są czynniki pola lokalnego Lorenza [14]:

$$f = \frac{n_\omega^2 + 2}{3} \quad (3.8)$$

W równaniach (3.7) i (3.8) ε oznacza przenikalność elektryczną natomiast n jest współczynnikiem załamania ośrodka. Wybór czynników pola lokalnego (w dużym stopniu arbitralny) ma wpływ na wartości molekularnych polaryzowalności, wyznaczanych drogą eksperymentalną. Ostatnio w literaturze coraz częściej kwestionuje się poprawność opisu pól lokalnych w oparciu o powyższe czynniki [111-113].

W przypadku układów izotropowych (gazy, ciecze i roztwory), eksperymentalnie można wyznaczyć następujące wielkości związane z indywidualnymi składowymi tensorów molekularnych polaryzowalności [109-110]:

-średnia polaryzowalność

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (3.9)$$

-wektorowa hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu

$$\beta_{vec} = \sum_{i=1}^3 \frac{\mu_i \beta_i}{|\mu|}, \quad (3.10a)$$

gdzie

$$\beta_i = \beta_{iii} + \frac{1}{3} \sum_{j \neq i} (\beta_{ijj} + \beta_{jjj} + \beta_{jji}) \quad i, j \in (x, y, z), \quad (3.10b)$$

oraz

-skalarną (średnią) hiperpolaryzowalność drugiego rzędu

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{15} \sum_{ij} (2\gamma_{ijj} + \gamma_{ijji}) \quad i, j \in (x, y, z). \quad (3.11)$$

Wartości $\langle \alpha \rangle$, β_{vec} oraz $\langle \gamma \rangle$, opisywane powyższymi równaniami, są inwariantne (w odróżnieniu od składowych tensorów) względem wyboru układu współrzędnych, w którym rozpatrywana jest cząsteczka. Równanie (3.10a) odnosi się do cząsteczek polarnych posiadających trwały moment dipolowy (μ) i wynika bezpośrednio z teorii dotyczącej generacji drugiej harmonicznej, indukowanej stałym polem elektrycznym (EFISH) [109,114,115]. Stałe pole elektryczne powoduje obniżenie symetrii (usuwa środek symetrii) naturalnie izotropowych układów jakimi są roztwory lub ciecze badanych cząsteczek. W przypadku cząsteczek niepolarnych i jonów alternatywną techniką pomiaru hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu jest metoda HRS (ang. hyper-Rayleighs scattering) [116]. Pomiar poszczególnych składowych tensorów jest niekiedy możliwy w przypadku kryształów molekularnych [105,110].

Hiperpolaryzowalności wektorowe (β_{vec}), wyznaczone eksperymentalną techniką EFISH, mogą być obarczone dużym błędem. Pomiary te wykonuje się względem kryształów kwarcu, który stanowi wzorzec. Wartości bezwzględne podatności dla kryształu kwarcu, wyznaczone przez dwa niezależne zespoły, różnią się o czynnik ~ 0.6 ,

co powoduje, że wartości β_{vec} mogą różnić się o ok. 40% [107,111]. Do chwili obecnej nie rozstrzygnięto, która wartość podatności kryształu kwarcu jest poprawna. Istotnym czynnikiem wpływającym na rezultat pomiaru jest również precyzja wyznaczania momentu dipolowego. W przypadku wyznaczania średniej hiperpolaryzowalności drugiego rzędu (γ), ważnym czynnikiem mogącym wpływać na wyniki eksperymentalne są tzw. efekty kaskadowe [117].

Wektorowa hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu (β_{vec}) oraz średnia hiperpolaryzowalność drugiego rzędu ($\langle \gamma \rangle$) dla poszczególnych procesów optycznych spełniają następujące relacje [118,119]:

$$\beta(-2\omega; \omega, \omega) > \beta(0; \omega, -\omega) = \beta(-\omega; 0, \omega) > \beta(0; 0, 0)$$

oraz

$$\begin{aligned} \gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega) &> \gamma(-2\omega; 0, \omega, \omega) > \gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega) \\ &> \gamma(0; 0, \omega, -\omega) \approx \gamma(-\omega; 0, 0, \omega) > \gamma(0; 0, 0, \omega) > \gamma(0; 0, 0, 0). \end{aligned}$$

3.1 Metody chemii kwantowej w molekularnej optyce nieliniowej

Do chwili obecnej opracowano szereg metod kwantowo-chemicznych, które umożliwiają obliczanie składowych molekularnych tensorów (statycznych jak i zależnych od czasu) polaryzowalności oraz hiperpolaryzowalności pierwszego i drugiego rzędu. Ogólnie, wśród omawianych metod można wyróżnić dwie grupy. Pierwszą grupę stanowią metody oparte na formalizmie rachunku zaburzeń, zależnego bądź niezależnego od czasu [120-122], w których operator oddziaływania układu kwantowego (cząsteczki) z zewnętrznym polem elektrycznym ($\hat{H}'(t)$) traktowany jest jako zaburzenie:

$$\hat{H} = \hat{H}^o + \hat{H}'(t), \quad (3.12)$$

gdzie $\hat{H}^o$ jest hamiltonianem układu niezaburzonego, natomiast operator zaburzenia definiowany jest przez równanie:

$$\hat{H}'(t) = -\bar{\mu}\bar{F}(t), \quad (3.13)$$

w którym $\bar{\mu}$ jest momentem dipolowym cząsteczki natomiast $\bar{F}$ jest wektorem pola elektrycznego (w ogólności zależnym od czasu). W takim ujęciu polaryzowalność cząsteczki (α_{ij}) określona jest odpowiednio w drugim rzędzie rachunku zaburzeń, hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu (β_{ijk}) w trzecim rzędzie rachunku zaburzeń natomiast

hiperpolarizowalność drugiego rzędu (γ_{ijkl}) w czwartym rzędzie rachunku zaburzeń. Ze względu na specyficzną procedurę obliczeń składowych tensorów odpowiednich polaryzowalności, omawiane metody noszą nazwę metod sumowania po stanach (ang. SOS-sum-over-states).

Drugą grupę tworzą tzw. metody CPHF (ang. coupled perturbed Hartree-Fock) [123,124], lub w przypadku gdy uwzględnia się zależność pola elektrycznego od czasu metody TDCPHF (time dependent coupled perturbed Hartree-Fock) [125-127]. W metodach tych energia całkowita i funkcja falowa cząsteczki obliczane są w obecności zewnętrznego pola elektrycznego. Składowe tensorów hiperpolarizowalności wyznacza się analitycznie bądź na drodze różniczkowania numerycznego energii całkowitej lub momentu dipolowego cząsteczki względem pola elektrycznego. Metoda wykorzystująca procedurę różniczkowania numerycznego nosi nazwę metody skończonego pola (ang. FF-finite-field) [128]. Poniżej bardziej szczegółowo zostaną omówione metody, które zostały opracowane przez autora lub przy współudziale autora niniejszej pracy wraz z oryginalnym oprogramowaniem.

3.1.1 Metoda SOS

Po raz pierwszy metoda SOS (zależna od czasu) została sformułowana przy użyciu formalizmu diagramatycznego przez Warda [121], a następnie uogólniona i poprawiona przez Orra i Warda [122]. W metodzie SOS równania definiujące składowe tensorów polaryzowalność oraz hiperpolarizowalności pierwszego i drugiego rzędu przyjmują postać:

$$\alpha_{ij}(-\omega; \omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_{l \neq 0} \left(\frac{\langle 0 | \mu_i | l \rangle \langle 0 | \mu_j | l \rangle}{(\omega_{0l} - \omega)} + \frac{\langle 0 | \mu_i | l \rangle \langle 0 | \mu_j | l \rangle}{(\omega_{0l} + \omega)} \right), \quad (3.14)$$

$$\beta_{ijk}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = \frac{1}{\hbar^2} P(i, j, k; -\omega_\sigma, \omega_1, \omega_2) \sum_{l \neq 0} \sum_{m \neq 0} \frac{\langle 0 | \mu_i | l \rangle \langle l | \bar{\mu}_j | m \rangle \langle m | \mu_k | 0 \rangle}{(\omega_{0l} - \omega_\sigma)(\omega_{0m} - \omega_2)}, \quad (3.15)$$

gdzie $\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2$

$$\gamma_{ijkl}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \frac{1}{\hbar^3} P(i, j, k, l; -\omega_\sigma, \omega_1, \omega_2, \omega_3) (S_{ijkl}^{mnq} - V_{ijkl}^{mn})$$

$$S_{ijkl}^{mnq} = \sum_{m \neq 0} \sum_{n \neq 0} \sum_{q \neq 0} \frac{\langle 0 | \mu_i | m \rangle \langle m | \bar{\mu}_j | n \rangle \langle n | \bar{\mu}_k | q \rangle \langle q | \mu_l | 0 \rangle}{(\omega_{m0} - \omega_\sigma)(\omega_{n0} - \omega_2 - \omega_3)(\omega_{q0} - \omega_3)}$$

$$V_{ijkl}^{mn} = \sum_{m \neq 0} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mu_i | m \rangle \langle m | \mu_j | 0 \rangle \langle 0 | \mu_k | n \rangle \langle n | \mu_l | 0 \rangle}{(\omega_{m0} - \omega_\sigma)(\omega_{n0} - \omega_3)(\omega_{n0} - \omega_2)}, \quad (3.16)$$

gdzie $\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$

Wielkości określone przez $\langle 0 | \mu_i | l \rangle$ oraz $\langle l | \bar{\mu}_j | m \rangle = \langle l | \mu_j | m \rangle - \langle 0 | \mu_j | 0 \rangle \delta_{lm}$ oznaczają elementy macierzowe operatora dipolowego momentu przejścia, ω_{m0} jest częstością kołową przejść rezonansowych między stanem podstawowym i kolejnymi stanami wzbudzonymi cząsteczki, ω_σ jest częstością kołową drgań pola elektromagnetycznego oddziaływującego z cząsteczką. Wielkość P oznacza permutację ze względu na wskaźniki i, j, k, l ($i, j, k, l = x, y, z$), określające odpowiednie składowe elementów tensorowych. Równania: (3.14), (3.15) i (3.16) poprawnie opisują dyspersję pod warunkiem, że wszystkie częstości występujące w odpowiednim procesie oddziaływania są dostatecznie oddalone od częstości rezonansowych atomów lub cząsteczek oddziałujących z promieniowaniem.

Procedura wyznaczania składowych odpowiadających im tensorów sprowadza się do obliczenia energii i funkcji falowych wszystkich stanów wzbudzonych oraz elementów macierzowych operatora momentu dipolowego, a następnie wykonania sumowania. W prezentowanej pracy funkcje falowe stanu podstawowego i stanów wzbudzonych oraz energie przejść elektronowych (metoda oddziaływania konfiguracji z uwzględnieniem konfiguracji jednokrotnie wzbudzonych (SCI)) obliczono stosując metodę GRINDOL [73]. Zgodnie z założeniami metody SCI funkcję falową dowolnego stanu energetycznego cząsteczki aproksymuje się poprzez rozwinięcie na funkcje odpowiadające różnym wzbudzeniom orbitalnym:

$$|n\rangle = \sum_{i \rightarrow j} A_{n,i \rightarrow j} |i \rightarrow j\rangle, \quad (3.17)$$

gdzie $A_{n,i \rightarrow j}$ są współczynnikami rozwinięcia (wyznaczanymi metodą wariacyjną), natomiast $|i \rightarrow j\rangle$ są wyznacznikami Slatera określającymi poszczególne konfiguracje.

Do zalet metody SOS można zaliczyć trzy elementy:

- łatwą implementację do kwantowo-chemicznych metod obliczeniowych (programów),
- możliwość badania dyspersji polaryzowalności molekularnych,

–możliwość oceny wpływu poszczególnych stanów wzbudzonych na wartości składowych tensorów poszczególnych polaryzowalności.

Poprawność uzyskiwanych wyników metodą SOS zależy przede wszystkim od dokładności wyznaczonych funkcji falowych stanów wzbudzonych oraz odpowiadających im energii przejść elektronowych. Najdłuższym etapem w obliczeniach jest wykonanie sumowania, z założenia, po wszystkich stanach badanego układu. W praktyce obliczeniowej liczba stanów jest ograniczona. Wynika to z faktu, że od pewnej liczby stanów branych pod uwagę w sumowaniu, wartości składowych tensorów polaryzowalności praktycznie nie zmieniają się. Określenie minimalnej liczby stanów, które należy uwzględnić, musi być dokonywane dla poszczególnych cząsteczek na drodze testowych obliczeń. Powyższe czynniki, w istotny sposób ograniczają możliwość stosowania metody SOS (w tak ogólnym sformułowaniu) na poziomie metod *ab initio*. Granicznym przypadkiem metody SOS jest metoda sumowania po orbitalach (SOO) [129,130]. W takim ujęciu sumowanie, zgodnie z równaniami (3.14)-(3.16), prowadzone jest z uwzględnieniem wszystkich zajętych i wirtualnych spinorbitali molekularnych. W mianownikach równań metody SOO energie przejść elektronowych pomiędzy stanami elektronowymi zostają zastąpione przez różnice energii orbitalnych. Metoda SOO została opracowana na bazie programu MICROMOL [75].

Biorąc pod uwagę tylko jeden stan wzbudzony oraz zakładając, że dominującą składową wektorowej hiperpolaryzowalności (β_{vec}) jest składowa wzdłuż osi momentu dipolowego (np. β_{xxx}), równanie (3.15) dla procesu generacji drugiej harmonicznej przyjmuje postać:

$$\begin{aligned}\beta_{vec}(-2\omega; \omega, \omega) \approx \beta_{xxx}(-2\omega; \omega, \omega) &= \frac{6\mu_{01}^2(\mu_{11} - \mu_{00})\omega_{01}^2}{\hbar^2(\omega_{01}^2 - \omega^2)(\omega_{01}^2 - 4\omega^2)} \\ &= \frac{6\mu_{01}^2(\mu_{11} - \mu_{00})}{\hbar^2\omega_{01}^2(1 - \omega^2/\omega_{01}^2)(1 - 4\omega^2/\omega_{01}^2)},\end{aligned}\quad (3.18)$$

gdzie $\mu_{11} = \langle 1|\mu_x|1\rangle$ jest składową momentu dipolowego cząsteczki natomiast $\mu_{01} = \langle 1|\mu_x|0\rangle$ jest składową dipolowego momentu przejścia. Dla pól statycznych powyższe równanie redukuje się do:

$$\beta_{vec}(0) \approx \beta_{xxx}(0) = \frac{6\mu_{01}^2(\mu_{11} - \mu_{00})}{\hbar^2\omega_{01}^2}. \quad (3.19)$$

Równania (3.18) i (3.19), wiążące hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu z wielkościami spektroskopowymi cząsteczki stanowią podstawę tzw. modelu dwustanowego (dwupoziomowego), który został po raz pierwszy zaproponowany przez Ouduara i Chemla [131]. Model dwustanowy odgrywa ogromną rolę w interpretacji nieliniowych zjawisk optycznych na poziomie molekularnym. Należy zaznaczyć, że równania (3.18) i (3.19) poprawnie opisują β_{vec} w przypadku gdy, moment dipolowy w stanie wzbudzonym jest równoległy do momentu dipolowego w stanie podstawowym.

3.1.2 Metoda skończonego pola (FF)

Punktem wyjścia w metodzie FF jest zależność energii (bądź momentu dipolowego) cząsteczki od natężenia pola elektrycznego ($\bar{F}$), którą można wyrazić poprzez rozwinięcie w szereg Taylora wokół energii ($E(0)$) (bądź momentu dipolowego ($\mu(0)$) cząsteczki swobodnej [132,133]:

$$E(\bar{F}) = E(0) - \mu_i F_i - (1/2!) \alpha_{ij} F_i F_j - (1/3!) \beta_{ijk} F_i F_j F_k - (1/4!) \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l - \dots \quad (3.20)$$

$$\mu_i(\bar{F}) = \mu_i(0) + \alpha_{ij} F_j + (1/2!) \beta_{ijk} F_j F_k + (1/3!) \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l + \dots \quad (3.21)$$

Biorąc pod uwagę powyższe równania polaryzowalności molekularne można zdefiniować jako pochodne cząstkowe energii oraz momentu dipolowego cząsteczki względem pola elektrycznego:

$$\alpha_{ij} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial F_j} \right)_{F=0} = - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial F_i \partial F_j} \right)_{F=0} \quad (3.22a)$$

$$\beta_{ijk} = \left(\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial F_j \partial F_k} \right)_{F=0} = - \left(\frac{\partial^3 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \right)_{F=0} \quad (3.22b)$$

$$\gamma_{ijkl} = \left(\frac{\partial^3 \mu_i}{\partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right)_{F=0} = - \left(\frac{\partial^4 E}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right)_{F=0} \quad (3.22c)$$

W metodzie FF w pierwszej kolejności rozwiązuje się równania HFR z operatorem (3.12) dla statycznego pola w celu znalezienia wartości energii oraz momentu dipolowego cząsteczki:

$$E(\bar{F}) = \langle \psi(\bar{F}) | \hat{H}(\bar{F}) | \psi(\bar{F}) \rangle \quad (3.25)$$

$$\bar{\mu}(\bar{F}) = \langle \psi(\bar{F}) | \hat{\mu} | \psi(\bar{F}) \rangle \quad (3.26)$$

W drugim kroku składowe tensorów polaryzowalności molekularnych wyznaczane są w oparciu o procedurę różniczkowania numerycznego, zgodnie z równaniami (3.22a-c). W

prezentowanej pracy numeryczną realizację metody FF oparto na przybliżeniu pochodnych (3.22a-c), zaproponowanym przez Kurtza *i in.*[133]. Np. równanie definiujące składowe diagonalne tensora hiperpolaryzowalności drugiego rzędu przyjmuje postać:

$$\gamma_{iii} = \frac{1}{F_i^3} \left[\left(\mu_i(2F_i) - \mu_i(-2F_i) \right) / 2 - \left(\mu_i(F_i) - \mu_i(-F_i) \right) \right] \quad (3.27)$$

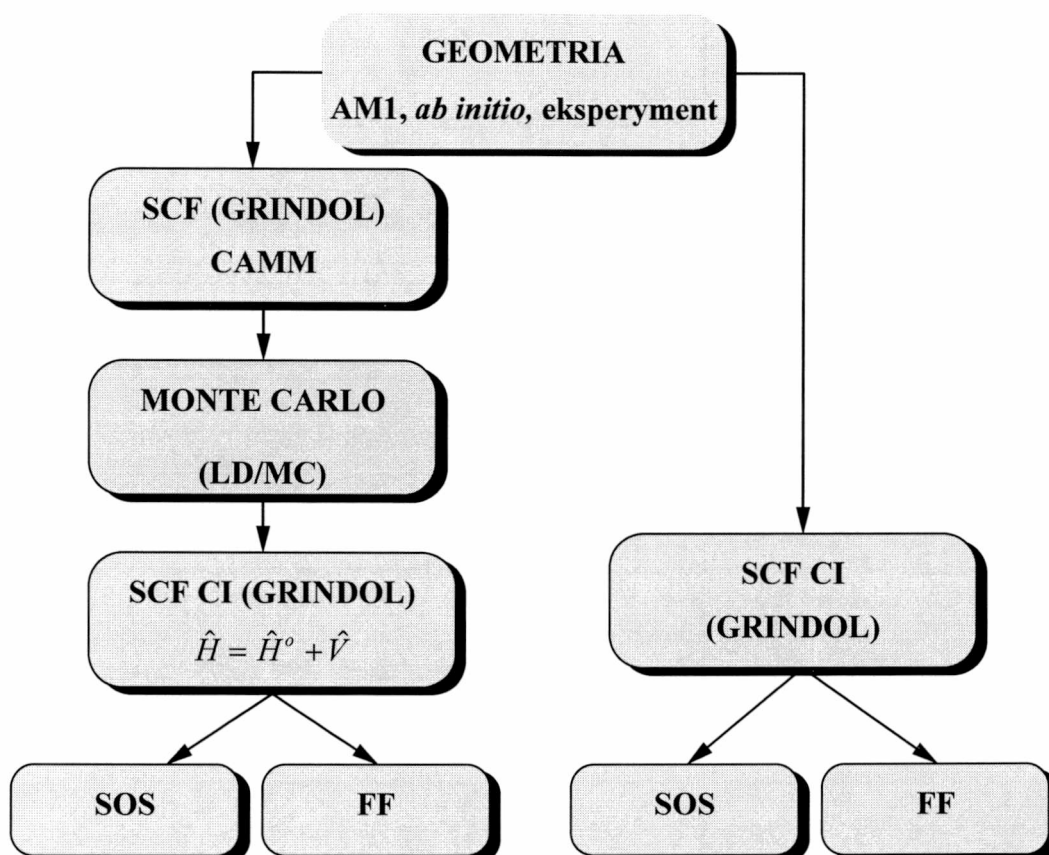
Powyższe równanie wyprowadza się rozwiązując układ równań dla czterech wartości pól $(\pm F_i, \pm 2F_i)$, które uwzględnia się w rozwinięciu (3.13). Istotnym problemem w metodzie FF jest minimalizacja błędu numerycznego, którego miarą jest różnica w wartościach hiperpolaryzowalności, uzyskiwanych na drodze różniczkowania numerycznego energii oraz momentu dipolowego [133-135]. Na redukcję powyższego błędu wpływają dwa czynniki: wybór wartości natężenia pola elektrycznego (F) oraz przyjęte kryterium zbieżności energii w metodzie SCF. Wyniki obliczeń dla hiperpolaryzowalności pierwszego i drugiego rzędu, prezentowane w tej pracy, uzyskane były przy wartości natężenia pola 0.001 a.u. (5.142×10^8 V/m). Kryterium zbieżności energii przyjęto jako równe 10^{-12} eV. Różnica w wartościach hiperpolaryzowalności przy takim doborze powyższych parametrów wynosi mniej niż 1%.

Szereg publikacji wskazuje na duże znaczenie wyboru bazy funkcyjnej oraz korelacji elektronowej na uzyskiwane wartości polaryzowalności molekularnych (α , β , γ) [109,110,136]. Uwzględniając korelację elektronową oraz stosując szerokie bazy funkcyjne (uwzględniające funkcje dyfuzyjne), uzyskuje się naogół dobre korelacje z wartościami eksperymentalnymi dla małych cząsteczek w fazie gazowej [109,110,136]. Obliczenia hiperpolaryzowalności, niezależnie od wyboru metody, są bardzo kosztowne. Ogranicza to w dużym stopniu wykorzystywanie metod *ab initio* w badaniach nieliniowych własności optycznych dużych układów molekularnych. W związku z tym w obliczeniach związanych z badaniami aktywności optycznej cząsteczek często stosuje się metody półempiryczne [109]. Jednakże metody te, które są oparte na różnych parametryzacjach, mogą prowadzić do rozbieżnych wyników [137]. W przypadku gdy nie są dostępne wyniki pomiarów eksperymentalnych dla cząsteczek w fazie gazowej, istniejące rezultaty obliczeń *ab initio* powinny stanowić punkt odniesienia dla metod przybliżonych.

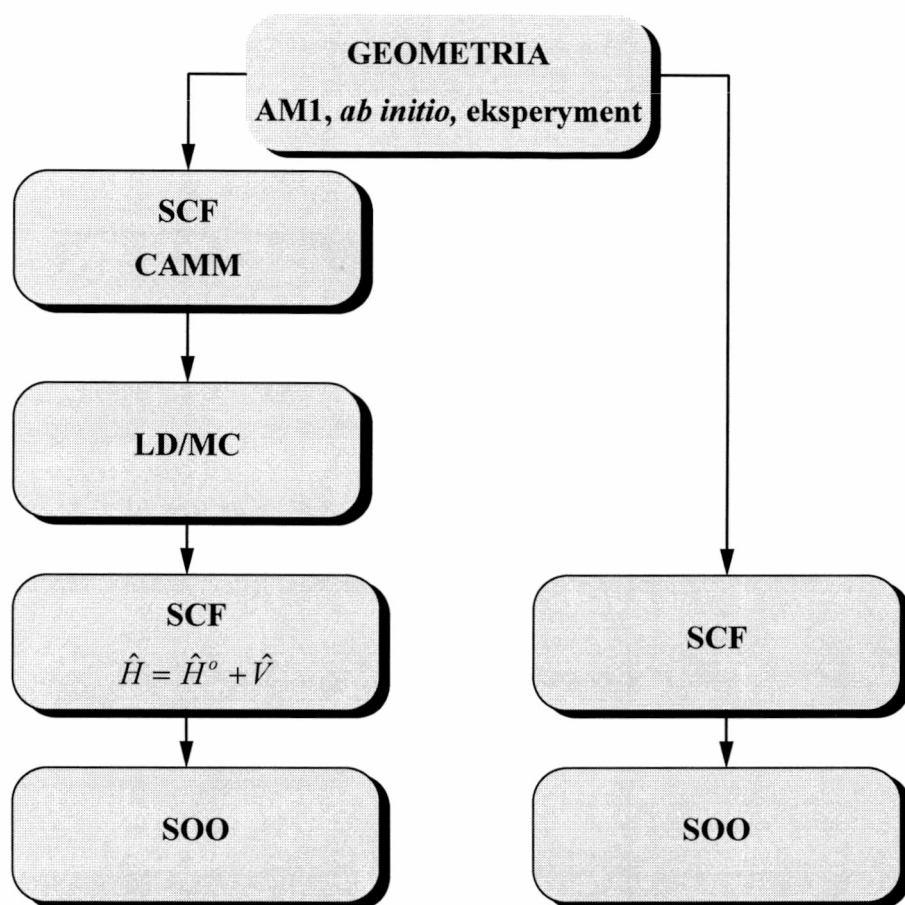
Ostatni rozdział pracy poświęcony jest badaniom wpływu rozpuszczalnika na nieliniowe własności optyczne cząsteczek. Na rysunku 5 w postaci schematów bloko-

wych przedstawiono etapy obliczeń, wraz ze strukturą oprogramowania, prowadzące do uwzględnienia efektu rozpuszczalnikowego.

a)



b)



Rys. 5. Blokowy schemat procedur obliczeniowych

a) obliczenia półempiryczne

b) obliczenia *ab initio*

4. Wpływ rozpuszczalnika na nieliniowe optyczne własności cząsteczek

Rozwój optyki nieliniowej spowodował gwałtowny rozwój badań mających na celu otrzymanie materiałów charakteryzujących się dużą wydajnością nieliniowych procesów optycznych [106,110,138,139]. Materiały te znajdują szerokie zastosowania w optoelektronice [138]. Równanie (3.6) wskazuje na fakt, że intensywność nieliniowej odpowiedzi materiału jest związana z wartościami hiperpolaryzowalności indywidualnych cząsteczek. Wynika stąd, że struktura elektronowa cząsteczki w dużej mierze decyduje o własnościach materiału. Metody chemii kwantowej w badaniach materiałowych pełnią dwojaką rolę. Z jednej strony umożliwiają teoretyczną analizę nieliniowych zjawisk optycznych na poziomie molekularnym. Z drugiej zaś strony często łatwiej jest wykonać obliczenia hiperpolaryzowalności dla cząsteczek o potencjalnie silnych własnościach nieliniowych niż dokonać syntezy i przeprowadzić skomplikowane pomiary eksperymentalne.

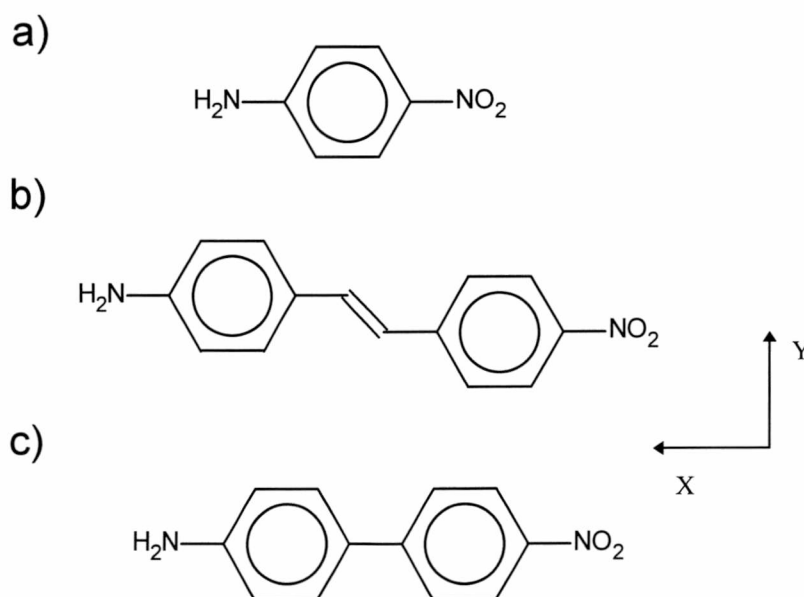
Szczególną grupę związków chemicznych, charakteryzujących się dużymi wartościami hiperpolaryzowalności pierwszego i drugiego rzędu, stanowią układy donoroakceptorowe, których strukturę geometryczną można przedstawić schematem: D–Π–A [109,140,141]. W takich cząsteczkach elektrodonorowa grupa D (np. -NH₂) połączona jest z elektronoakceptorową grupą A (np. -NO₂) przez skoniugowany układ wiązań Π-elektronowych. Intensywne badania nad tego typu związkami datują się od czasu gdy Oudar i Le Person donieśli o bardzo silnych nieliniowych własnościach 4-nitroaniliny w roztworze metanolowym [142]. Struktura widma elektronowego omawianych związków charakteryzuje się występowaniem silnego pasma absorpcji, któremu odpowiada przejście elektronowe ze stanu podstawowego do niskoleżącego stanu wzbudzonego (CT). Wprowadzony przez Oudara i Chemla model dwustanowy [131] (równanie 3.19) wiąże dużą aktywność optyczną cząsteczek donorowo-akceptorowych (dotyczących efektów drugorzędowych), właśnie z obecnością niskoleżącego stanu wzbudzonego CT. Biorąc pod uwagę proporcjonalność siły oscylatora (f) do kwadratu momentu przejścia [143], równanie (3.19) można zapisać jako (w konwencji B oraz w jednostkach *esu*):

$$\beta_{vec}(0) \approx \beta_{xxx}(0) = 1.618 \times 10^{-16} \frac{f\Delta\mu}{(E_{CT})^3}, \quad (4.1)$$

gdzie E_{CT} jest energią przejścia elektronowego (w cm^{-1}) natomiast $\Delta\mu$ jest różnicą momentu dipolowego (w D) cząsteczki w stanie podstawowym i wzbudzonym (CT). Równanie (4.1) nie tylko, w wielu przypadkach, ilościowo określa wartość hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu, ale również wskazuje drogę dla poszukiwań na drodze syntezy, nowych związków chemicznych charakteryzujących się dużą aktywnością optyczną. Dla efektów trzeciorzędowych, jak dotąd nie udało się zaproponować równie prostego modelu, nawet w odniesieniu do cząsteczek akceptoro-donorowych. W przypadku hiperpolaryzowalności drugiego rzędu (γ) istotną rolę odgrywają również wyższe stany wzbudzone cząsteczki [110, 144].

4.1 Wyniki obliczeń metodą SOS i FF

Niniejszy rozdział pracy poświęcony jest teoretycznej analizie wpływu rozpuszczalnika na nieliniowe własności optyczne trzech modelowych donorowo-akceptorowych cząsteczek: 4-nitroaniliny (PNA), 4-amino-4'-nitrostilbenu (ANS) oraz 4-amino-4'-nitrobifenylu (ANB)(rys. 6). Cząsteczki te charakteryzują się dużą polarno-ścią, a co za tym idzie bardzo niską lotnością. W związku z tym nie jest możliwe doko-



Rys.6. Struktury badanych cząsteczek:

- a) 4-nitroanilina (PNA)
- b) 4-amino-4'-nitrostilben (ANS)
- c) 4-amino-4'-nitrobifenyl (ANB)

nanie eksperymentalnych pomiarów wektorowej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu (β_{vec}) bądź średniej hiperpolaryzowalności drugiego rzędu ($\langle\gamma\rangle$) w fazie gazowej. Naturalnym środowiskiem dla tych cząsteczek są rozpuszczalniki, żele, filmy oraz sieć krystaliczna.

Tabela 9. Obliczone (faza gazowa) i eksperymentalne wartości $\beta_{vec}(10^{-30} esu)$ i $\langle\gamma\rangle(10^{-36} esu)$ dla 4-nitroaniliny (PNA)

	$\lambda[\mu m] / \omega[eV]$	metoda	obl.	eksp.
$\beta_{vec}(0)$	$\infty / 0$	SCF ^a	4.09	25.8 (chloroform) ^{e*}
$\beta_{vec}(0)$	$\infty / 0$	SCF ^b	4.37	
$\beta_{vec}(0)$	$\infty / 0$	SCF ^c	4.4	
$\beta_{vec}(0)$	$\infty / 0$	MCSCF ^a	5.93	
$\beta_{vec}(0)$	$\infty / 0$	MP2 ^c	8.55	
$\beta_{vec}(-2\omega; \omega, \omega)$	1.907 / 0.650	SCF ^b	4.84	
$\beta_{vec}(-2\omega; \omega, \omega)$	1.907 / 0.650	MP2 ^c	9.6	
$\beta_{vec}(-2\omega; \omega, \omega)$	1.060 / 1.17	SCF ^b	6.20	
$\beta_{vec}(-2\omega; \omega, \omega)$	1.060 / 1.17	MP2 ^c	12.0	
				48.9 (dioksan) ^e
				50.4 (chloroform) ^e
				77.7 (aceton) ^e
				96.0 (metanol) ^e
$\langle\gamma\rangle(0)$	$\infty / 0$	SCF ^b	1.48	15 (aceton) ^f
$\langle\gamma\rangle(0)$	$\infty / 0$	MP2 ^c	3.21	
$\langle\gamma\rangle(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$	1.907 / 0.650	SCF ^b	1.84	
$\langle\gamma\rangle(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$	1.907 / 0.650	RPA ^d	2.7	
$\langle\gamma\rangle(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$	1.907 / 0.650	MP2 ^c	4.0	

^a Mikkelsen, K. V.; Luo, Y.; Ågren, H.; Jorgensen, P. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 8240.

^b Karna S. P.; Prasad P. N.; Dupuis M. *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 1171.

^c Sim, F.; Chin, S.; Dupuis, M.; Rice, J. E. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 1158.

^d Norman, P.; Jonsson, D.; Vahtras, O.; Ågren, H. *Chem. Phys.* **1996**, 203, 23.

^e Stähelin, M.; Burland, D. M.; Rice, J. E. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 191, 245.

^f Cheng, L.-T.; Tam, W.; Stevenson, S. H.; Meredith, G. R.; Rikken, G.; Marder, S. R. *J. Phys. Chem* **1991**, 95, 10631.

* wartość ekstrapolowana (model dwustanowy)

Wyniki badań eksperymentalnych dla cząsteczek akceptorowo-donorowych wskazują na duży wpływ rozpuszczalnika na wartości hiperpolaryzowalności β_{vec} i $\langle\gamma\rangle$ [145-150]. Dla cząsteczki PNA obserwuje się wzrost wartości β_{vec} wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika [145]. Silny wpływ otoczenia jest również obserwowany w przypadku małych cząsteczek. Ciekawym przykładem jest tutaj cząsteczka wody, dla której eksperymentalnie (EFISH) stwierdzono zmianę znaku hiperpolaryzowalności β_{vec} przy przejściu z fazy ciekłej do fazy gazowej [151,152]. Przewidywania eksperymentalne zostały w późniejszym okresie potwierdzone przez Mikkelsena *i in.* na drodze obliczeń kwantowo-chemicznych (model SCRF uzupełniony modelem supercząsteczki) [153]. W tabeli 9 porównano wyniki obliczeń β_{vec} oraz $\langle\gamma\rangle$ dla cząsteczki PNA w fazie gazowej otrzymanych różnymi metodami kwantowo-chemicznymi, z rezultatami eksperymentalnymi (EFISH), uzyskanymi dla różnych rozpuszczalników. Porównanie to wskazuje, że obliczone wartości β_{vec} i $\langle\gamma\rangle$, nawet przy użyciu metod uwzględniających korelację elektronową, są zdecydowanie mniejsze w porównaniu z wartościami eksperymentalnymi.

Na przestrzeni ostatnich lat ukazało się kilka publikacji, w których dokonano ilościowej analizy wpływu rozpuszczalnika na hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu (β) w oparciu o ciągłe modele rozpuszczalnika [154-158]. Natomiast wpływ rozpuszczalnika na hiperpolaryzowalność drugiego rzędu (γ) przeanalizowano jedynie dla małych cząsteczek, takich jak acetonitryl i formaldehyd [159-162]. Willetts i Rice oraz Dehu *i in.* wykazali, że wartości hiperpolaryzowalności silnie zależą od parametrów definiujących rozmiary wnęki molekularnej [157,159]. W prezentowanej pracy po raz pierwszy wykorzystano dyskretny model rozpuszczalnika (QM/LD/MC) w badaniach efektu rozpuszczalnikowego na nieliniowe własności optyczne cząsteczek [163-167].

Geometrie stanu podstawowego dla badanych cząsteczek optymalizowane były metodą AM1 [29]. Dla cząsteczki ANS, zgodnie z danymi eksperymentalnymi, przyjęto strukturę płaską [168-170]. W obliczeniach składowych tensorów hiperpolaryzowalności β i γ metodą SOS uwzględniono 200 stanów wzbudzonych. W tabeli 10 i 11 przedstawiono wyniki obliczeń, zarówno w fazie gazowej jak i w rozpuszczalnikach, składowych tensorów hiperpolaryzowalności $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$ i $\beta(-\omega;0,\omega)$ dla cząsteczki PNA w funkcji częstości (ω) pola elektrycznego. Pozostałe niezależne składowe, które nie zostały uwzględnione w tym zestawieniu przyjmują pomijalnie małe wartości. Zdecydowanie

Tabela 10. Wartości $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ ($10^{-30} esu$) dla cząsteczki PNA w fazie gazowej, wodzie i chloroformie jako funkcja częstości pola elektrycznego (metoda SOS) [163]

	ω [eV]	0.0	0.272	0.408	0.650	0.680	0.952	1.17
	λ [μm]	∞	4.557	3.038	1.907	1.822	1.302	1.060
XXX	f. gaz.	13.73	14.11	14.59	16.10	16.36	19.75	24.71
	H ₂ O	30.63	31.79	33.34	38.34	39.24	52.11	75.43
XYY	f. gaz.	- 2.73	- 2.79	- 2.87	- 3.12	- 3.16	- 3.72	- 4.53
	H ₂ O	- 3.85	- 3.98	- 4.14	- 4.70	- 4.80	- 6.20	- 8.72
YYX	f. gaz.	- 2.73	- 2.76	- 2.80	- 2.90	- 2.91	- 3.10	- 3.33
	H ₂ O	- 3.85	- 3.89	- 3.96	- 4.13	- 4.16	- 4.49	- 4.88
XZZ	f. gaz.	- 0.13	- 0.13	- 0.13	- 0.15	- 0.15	- 0.16	- 0.19
	H ₂ O	- 0.19	- 0.20	- 0.20	- 0.21	- 0.21	- 0.24	- 0.28
β_{vec}	f. gaz.	10.62	10.94	11.37	12.68	12.90	15.88	20.28
	H ₂ O	26.28	27.34	28.77	33.37	34.20	46.12	67.87
	CHCl ₃	15.33	15.86	16.56	18.78	19.17	24.49	33.07

Tabela 11. Wartości $\beta(-\omega; 0, \omega)$ ($10^{-30} esu$) dla cząsteczki PNA w fazie gazowej, wodzie i chloroformie jako funkcja częstości pola elektrycznego (metoda SOS) [163]

	ω [eV]	0.0	0.272	0.408	0.650	0.680	0.952	1.17
	λ [μm]	∞	4.557	3.038	1.907	1.822	1.302	1.060
XXX	f. gaz.	13.73	13.86	14.01	14.45	14.52	15.36	16.32
	H ₂ O	30.63	31.02	31.49	32.89	33.13	35.84	39.08
XYY	f. gaz.	- 2.73	- 2.74	- 2.74	- 2.76	- 2.77	- 2.80	- 2.84
	H ₂ O	- 3.84	- 3.86	- 3.87	- 3.89	- 3.89	- 3.93	- 3.97
YYX	f. gaz.	- 2.73	- 2.74	- 2.76	- 2.82	- 2.83	- 2.95	- 3.07
	H ₂ O	- 3.84	- 3.88	- 3.92	- 4.04	- 4.06	- 4.29	- 4.55
XZZ	f. gaz.	- 0.13	- 0.13	- 0.13	- 0.14	- 0.14	- 0.14	- 0.14
	H ₂ O	- 0.19	- 0.19	- 0.19	- 0.20	- 0.20	- 0.20	- 0.21
β_{vec}	f. gaz.	10.62	10.72	10.89	11.24	11.31	12.04	12.87
	H ₂ O	26.27	26.63	27.07	28.36	28.57	31.07	34.05
	CHCl ₃	15.33	15.50	15.72	16.36	16.46	17.68	19.10

Tabela 12. Wartości $\beta_{vec}(-2\omega; \omega, \omega)$ (10^{-30} esu) dla cząsteczki ANS w fazie gazowej, wodzie i chloroformie jako funkcja częstości pola elektrycznego (metoda SOS)[167]

	ω [eV]	0.0	0.272	0.408	0.650	0.680	0.952	1.17
	λ [μm]	∞	4.557	3.038	1.907	1.822	1.302	1.060
β_{vec}	f. gaz	49.64	51.78	54.64	63.97	65.64	89.92	134.38
	CHCl ₃	84.90	89.24	95.15	115.07	118.77	176.09	302.07
	H ₂ O	109.62	115.82	124.35	153.78	159.37	250.78	486.68
eksp.					120 ^a			520 $\pm$ 70 ^b

^a (chloroform) Cheng, L.-T.; Tam, W.; Stevenson, S. H.; Meredith, G. R.; Rikken, G.; Marder, S. R. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10631.

^b (acetone) Oudar, J. L. *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446.

Tabela 13. Wartości $\beta_{vec}(-2\omega; \omega, \omega)$ (10^{-30} esu) dla cząsteczki ANB w fazie gazowej, wodzie i chloroformie jako funkcja częstości pola elektrycznego (metoda SOS)

	ω [eV]	0.0	0.272	0.408	0.650	0.680	0.952	1.17
	λ [μm]	∞	4.557	3.038	1.907	1.822	1.302	1.060
β_{vec}	f. gaz	21.69	22.42	23.39	26.42	26.94	34.07	45.16
	CHCl ₃	39.88	41.49	43.68	50.57	51.96	69.96	102.20
	H ₂ O	54.19	56.74	60.02	71.34	73.83	105.83	172.18
eksp.					72 ^a			

^a (chloroform) Cheng, L.-T.; Tam, W.; Marder, S. R.; Stiegman, A. E.; Rikken, G.; Spangler, C. W. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10643.

Tabela 14. Wartości $\beta_{vec}^{FF}(0)$ ($10^{-30} esu$) obliczone metodą FF dla cząsteczek PNA, ANS i ANB w fazie gazowej, wodzie i chloroformie [166]

		PNA	ANS	ANB
$\beta_{vec}^{FF}(0)$	f.gaz.	7.55	44.74	17.27
	CHCl ₃	10.56	75.70	31.07
	H ₂ O	17.30	96.17	41.55

dominującą składową jest składowa β_{xxx} , związana z kierunkiem momentu dipolowego (długa oś cząsteczki). Ponadto, składowa β_{xxx} wykazuje najsilniejszą zależność od częstości ω . Znaki oraz charakter dyspersji poszczególnych składowych są zgodne z rezultatami otrzymanymi przez Karę *i in.* metodą SCF(CPHF) [119]. Wartość statycznej hiperpolaryzowalności wektorowej $\beta_{vec}(0) = 10.62 \times 10^{-30} esu$, uzyskana metodą SOS (tabela 10) jest o około 24 % większa od wyniku uzyskanego metodą MP2(FF) (tabela 9) [171]. Dla porównania, metoda FF daje wartość $\beta_{vec}(0) = 7.55 \times 10^{-30} esu$ (tabela 14), która jest o ok. 10 % niższa od cytowanego wyżej rezultatu. Należy zaznaczyć, że jakkolwiek nie ma wyników eksperymentalnych dla cząsteczki PNA w fazie gazowej, to ekstrapolowana (do stanu gazowego) statyczna hiperpolaryzowalność wektorowa zawarta jest pomiędzy 6×10^{-30} a $15 \times 10^{-30} esu$ [111]. Wartości $\beta_{vec}(0)$ otrzymane metodą SOS jak i FF zawarte są pomiędzy powyższymi wartościami. Dokonując porównań obu metod dla pozostałych cząsteczek (ANS i ANB) można stwierdzić, że metoda SOS daje nieco większe wartości $\beta_{vec}(0)$ (ok. 10 - 40%).

Uwzględnienie w obliczeniach efektu rozpuszczalnikowego prowadzi do dużego wzrostu wartości β_{vec} w porównaniu z fazą gazową dla wszystkich badanych cząsteczek. W przypadku rozpuszczalnika jakim jest woda, wartości $\beta_{vec}(-2\omega; \omega, \omega)$ dla cząsteczki PNA wzrastają od 150 % do 330 % w zakresie częstości pola elektrycznego od 0.0 do 1.17 eV (tabela 10). Podobnego rzędu wzrost wartości $\beta_{vec}(-2\omega; \omega, \omega)$ jest obserwowany w przypadku cząsteczek ANS i ANB (tabela 12 i 13). Rozpuszczalnik zmienia również charakter dyspersji $\beta_{vec}(-2\omega; \omega, \omega)$ i $\beta_{vec}(-\omega; 0, \omega)$ dla badanych cząsteczek. Wartości $\beta_{vec}(-2\omega; \omega, \omega)$ i $\beta_{vec}(-\omega; 0, \omega)$ rosną szybciej (szczególnie w bardziej polarnym rozpuszczalniku jakim jest woda) w funkcji częstości pola niż w fazie gazowej (tabele 10-13).

Istotnym wnioskiem jest to, że dwie niezależne metody SOS i FF w odniesieniu do statycznej hiperpolaryzowalności wektorowej ($\beta_{vec}(0)$), przewidują praktycznie taki sam efekt rozpuszczalnikowy, co można wyrazić poprzez zależność:

$$\frac{\beta_{vec}^{SOS}(0)_{rozp.}}{\beta_{vec}^{SOS}(0)_{f.gaz.}} \approx \frac{\beta_{vec}^{FF}(0)_{rozp.}}{\beta_{vec}^{FF}(0)_{f.gaz.}}. \quad (4.2)$$

Dla chloroformu iloraz (4.2) przyjmuje następujące wartości: 1.4[PNA], 1.7[ANS], 1.8[ANB] natomiast dla wody: 2.4[PNA], 2.2[ANS], 2.4[ANB]. Wartości $\beta_{vec}(-2\omega; \omega, \omega)$ dla cząsteczek PNA, ANS i ANB otrzymane metodą SOS pozostają w dobrej zgodności z wynikami eksperymentalnymi, otrzymanymi dla różnych rozpuszczalników (wyniki eksperymentalne dla cząsteczki PNA zawiera tabela 9). Ze względu na trudności w interpretacji wyników eksperymentalnych otrzymywanych techniką EFISH, porównanie teorii z eksperymentem nie może być jedynym kryterium oceny poprawności opisu efektu rozpuszczalnikowego przez dany model rozpuszczalnika. Uzasadnieniem dla powyższego twierdzenia może być porównanie wyników obliczeń $\beta_{vec}(-2\omega; \omega, \omega)$ dla cząsteczek donorowo-akceptorowych w fazie gazowej i rozpuszczalnikach (model SCRF) dokonanych przez Di Bella, Marksa i Ratnera [156] oraz You i Zenera [155]. W obu cytowanych pracach uzyskano dobrą korelację między teorią i eksperymentem. Jednakże, ze względu na przyjęcie dwóch różnych wartości podatności dla kryształów kwarcu, wartości eksperymentalne $\beta_{vec}(-2\omega; \omega, \omega)$, względem których dokonano porównań różnią się o ok. 40%.

Wpływ rozpuszczalnika na wartości β_{vec} można zinterpretować w oparciu o model dwustanowy (4.1). W tabelach 15-17 zestawiono wartości obliczonych wielkości spektroskopowych dla badanych cząsteczek (w fazie gazowej i rozpuszczalnikach) występujących w równaniu (4.1). W poprzednim rozdziale dokonano analizy wpływu rozpuszczalnika na widmo absorpcji cząsteczki PNA. Analogiczny charakter zmian wielkości spektroskopowych obserwowany jest dla pozostałych cząsteczek (ANS, ANB). Przejściu cząsteczek z fazy gazowej do rozpuszczalnika towarzyszy obniżenie energii wzbudzenia elektronowego (E_{CT}), przy jednoczesnym wzroście wartości różnicy momentu dipolowego w stanie podstawowym i wzbudzonym (CT). Te dwa czynniki decydują o wzroście wartości β_{vec} w rozpuszczalniku w porównaniu z fazą gazową. Nieznaczne obniżenie wartości siły oscylatora (f) wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika, ma tutaj nieznaczny wpływ na β_{vec} . Obliczone wartości $\beta_{vec}(0)$ w modelu dwu-

stanowym w sposób jednoznaczny pokazują dominującą rolę jaką odgrywa stan wzbudzony CT (dla układów akceptorowo-donorowych), w odniesieniu do drugorzędowych nieliniowych procesów optycznych na poziomie cząsteczki. Należy jednak zaznaczyć, że wartości $\beta_{vec}(0)$, obliczone z równania (4.1), są dużo większe (ok. 100%) w porównaniu z wartościami uzyskanymi metodą SOS i FF.

Tabela 15. Wartości parametrów spektroskopowych: $\Delta\mu$, f i E_{CT} oraz $\beta_{vec}(0)$ (model dwustanowy) dla cząsteczki PNA w fazie gazowej, wodzie i chloroformie

	$\Delta\mu$ (D)	f	E_{CT} (cm ⁻¹)	$\beta_{vec}(0)$ (10 ⁻³⁰ esu)
f. gaz.	7.2	0.3560	30501	14.60
CHCl ₃	9.2	0.3538	28745	22.15
H ₂ O	10.4	0.3332	24748	36.97

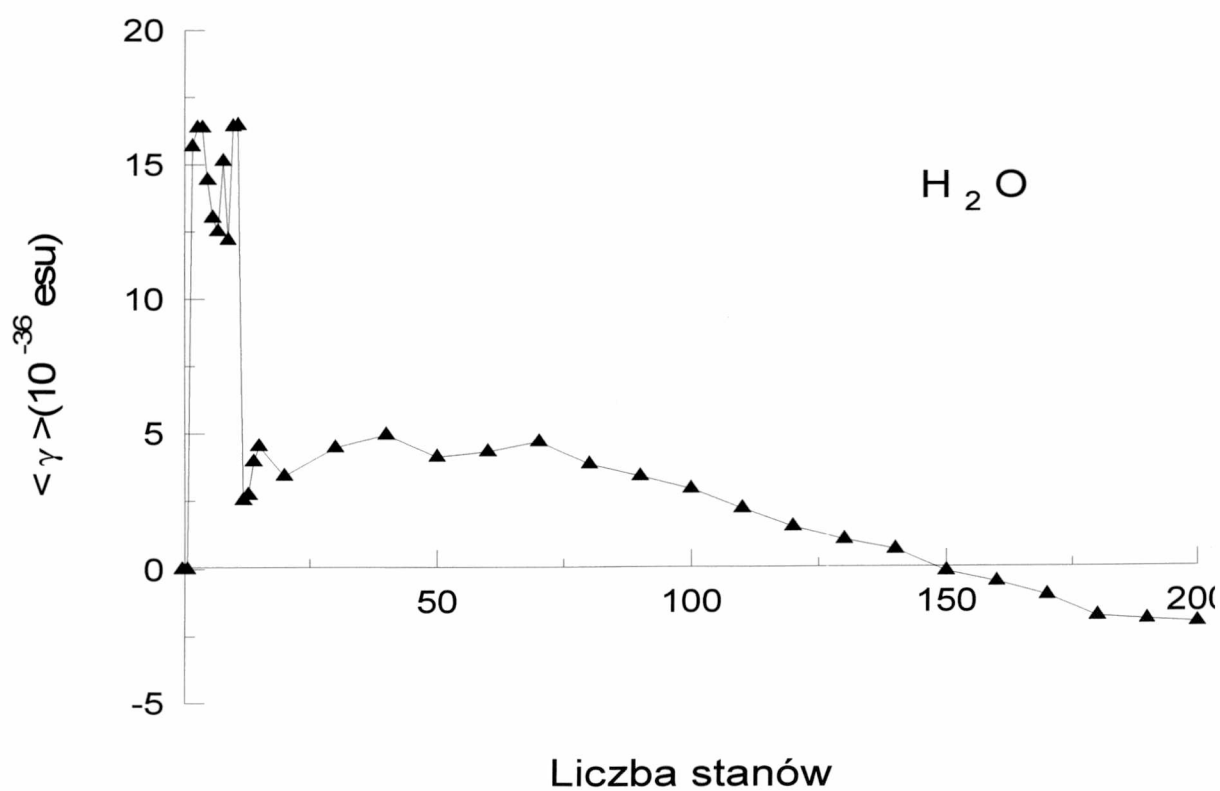
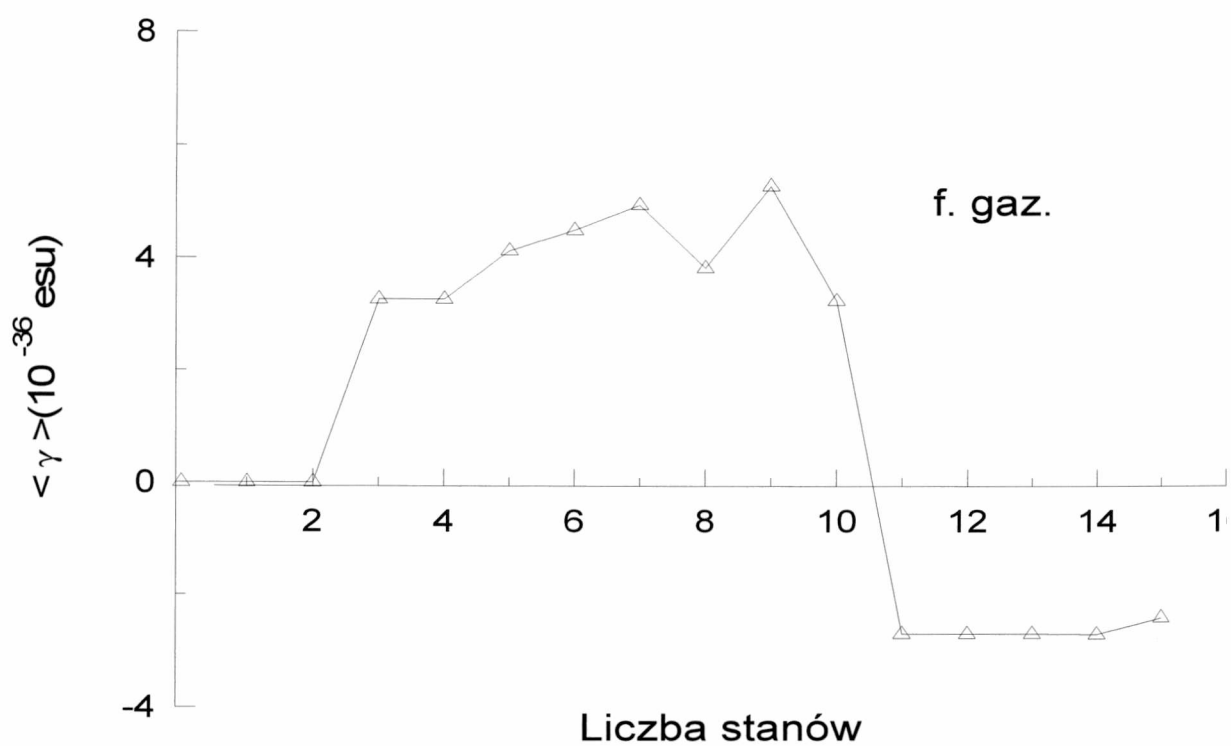
Tabela 16. Wartości parametrów spektroskopowych: $\Delta\mu$, f i E_{CT} oraz $\beta_{vec}(0)$ (model dwustanowy) dla cząsteczki ANS w fazie gazowej, wodzie i chloroformie

	$\Delta\mu$ (D)	f	E_{CT} (cm ⁻¹)	$\beta_{vec}(0)$ (10 ⁻³⁰ esu)
f. gaz.	8.8	1.1812	26609	89.12
CHCl ₃	13.8	1.0413	24410	159.55
H ₂ O	15.9	0.9521	23114	197.78

Tabela 17. Wartości parametrów spektroskopowych: $\Delta\mu$, f i E_{CT} oraz $\beta_{vec}(0)$ (model dwustanowy) dla cząsteczki ANB w fazie gazowej, wodzie i chloroformie

	$\Delta\mu$ (D)	f	E_{CT} (cm ⁻¹)	$\beta_{vec}(0)$ (10 ⁻³⁰ esu)
f. gaz.	8.6	0.7514	29937	38.94
CHCl ₃	13.7	0.6193	27006	69.65
H ₂ O	14.4	0.5210	24917	78.25

Morley, Pavlides i Pugh wykazali że, metoda SOS, w której uwzględnia się stany wzbudzone (funkcje falowe oraz energie) wyznaczone metodą CI, z konfiguracjami jednokrotnie wzbudzonymi prowadzi do niepoprawnego znaku (ujemnego) średniej hiperpolaryzowalności drugiego rzędu ($\langle \gamma \rangle$) (równanie 3.16) [172,173]. Rysunek 7 przedstawia zależność statycznej $\langle \gamma \rangle$ dla cząsteczki PNA w funkcji liczby stanów wzbudzonych, uwzględnionych w równaniu (3.16). W fazie gazowej zmiana znaku następuje już dla 11 stanów wzbudzonych, natomiast uwzględnienie efektu rozpuszczalnikowego powoduje, że $\langle \gamma \rangle$ zmienia znak na ujemny dla 150 stanów wzbudzonych. Ujemna wartość $\langle \gamma \rangle$ wynika z ujemnych znaków wszystkich pozadiagonalnych składowych tensora γ (wnoszących wkład do $\langle \gamma \rangle$). Poprawny opis hiperpolaryzowalności drugiego rzędu uzyskuje się w ramach metody CI uwzględniającej mieszanie zarówno konfiguracji jednokrotnie, jak też dwukrotnie wzbudzonych. W związku z tym ilościowe ujęcie wpływu rozpuszczalnika na hiperpolaryzowalność drugiego rzędu, w oparciu o prezentowaną tutaj metodę SOS, nie jest możliwe. Jednakże, wyniki obliczeń hiperpolaryzowalności drugiego rzędu (w fazie gazowej oraz wodnym rozpuszczalniku) w funkcji częstości pola elektrycznego dla pięciu procesów optycznych wskazują na bardzo silny wpływ rozpuszczalnika na wartości $\langle \gamma \rangle$ (tabela 18). Analiza rezultatów zawartych w tabeli 18 pokazuje również, że uwzględnienie w obliczeniach pola reakcji, pochodzącego od cząsteczek otoczenia powoduje, dla wyższych częstości pola elektrycznego, zmianę znaku $\langle \gamma \rangle$ ($\omega > 0.272$ eV dla $\gamma(-2\omega; \omega, \omega, 0)$, $\omega > 0.408$ eV dla $\gamma(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ oraz $\omega > 0.680$ eV dla $\gamma(0; 0, \omega, -\omega)$ oraz $\gamma(-\omega; 0, 0, \omega)$). Zmiana znaku $\langle \gamma \rangle$ jest związana z tym, że dodatni wkład $\langle S_{ijkl}^{mnq} \rangle$ (równanie 3.16) wykazuje większą dyspersję (w rozpuszczalniku), w porównaniu do wkładu ujemnego $\langle V_{ijkl}^{mn} \rangle$ (tabela 19). Podobny charakter dyspersji jest obserwowany w przypadku wkładów S_{xxxx}^{mnq} i V_{xxxx}^{mn} , określających wartość składowej γ_{xxxx} , związanej z kierunkiem momentu dipolowego.



Rys.7. Wartości średniej hiperpolaryzowalności drugiego rzędu ($\langle \gamma \rangle$) cząsteczki PNA jako funkcja liczby stanów wzbudzonych

Tabela 18. Wartości γ_{xxxx} i $\langle\gamma\rangle$ ($10^{-36} esu$) dla cząsteczki PNA w fazie gazowej i wodzie jako funkcja częstości (ω) pola elektrycznego [163]

	ω [eV]	$\omega = 0.0$	0.272	0.408	0.650	0.680	0.952	1.1
	$\lambda[\mu m]$	$\lambda = \infty$	4.557	3.038	1.907	1.822	1.302	1.06
$\gamma(-3\omega;\omega,\omega,\omega)$	f. gaz.	2.42	4.13	6.61	16.29	18.21	59.23	.
	H ₂ O	41.66	50.22	63.23	121.22	134.97	621.32	.
$\langle\gamma\rangle$	f. gaz.	- 8.28	- 8.16	- 7.96	- 7.02	- 6.80	- 1.51	.
	H ₂ O	- 2.00	- 0.69	1.37	10.89	13.21	98.86	.
$\gamma(-2\omega;\omega,\omega,0)$	f. gaz.	2.42	3.25	4.37	8.04	8.71	18.21	34.0
	H ₂ O	41.66	45.76	51.44	71.15	74.90	135.51	276.3
$\langle\gamma\rangle$	f. gaz.	- 8.28	- 8.23	- 8.14	- 7.92	- 7.76	- 6.73	- 4.0
	H ₂ O	- 2.00	- 1.37	- 0.49	0.27	3.27	13.47	38.3
$\gamma(-\omega;\omega,\omega,-\omega)$	f. gaz.	2.42	2.97	3.70	6.01	6.39	11.85	20.3
	H ₂ O	41.66	44.37	48.03	60.08	62.28	94.46	154.8
$\langle\gamma\rangle$	f. gaz.	- 8.28	- 8.24	- 8.19	- 7.99	- 7.95	- 7.36	- 6.3
	H ₂ O	- 2.00	- 1.58	- 1.02	0.91	1.27	6.68	17.3
$\gamma(-\omega;0,0,\omega)$	f. gaz.	2.42	2.69	3.04	4.05	4.22	6.20	8.5
	H ₂ O	41.66	42.99	44.70	49.79	50.16	61.37	74.1
$\langle\gamma\rangle$	f. gaz.	- 8.28	- 8.26	- 8.24	- 8.17	- 8.15	- 7.99	- 7.7
	H ₂ O	- 2.0	- 1.79	- 1.54	- 0.74	- 0.61	1.03	3.1
$\gamma(0;0,\omega,-\omega)$	f. gaz.	2.42	2.69	3.04	4.05	4.22	6.20	8.5
	H ₂ O	41.66	42.99	44.70	49.79	50.16	61.37	74.1
$\langle\gamma\rangle$	f. gaz.	- 8.28	- 8.26	- 8.24	- 8.17	- 8.15	- 7.99	- 7.7
	H ₂ O	- 2.0	- 1.79	- 1.54	- 0.74	- 0.61	1.03	3.1

Tabela 19. Dyspersja wkładów S (dodatniego) oraz V (ujemnego) (równanie (3.16)) dla procesu THG: $\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ ($10^{-36} esu$) dla PNA w fazie gazowej i wodzie [163]

ω [eV]	λ [μm]		S_{xxxx}^{mnq}	V_{xxxx}^{mn}	γ_{xxxx}	$\langle S_{ijkl}^{mnq} \rangle$	$\langle V_{ijkl}^{mn} \rangle$	$\langle \gamma \rangle$
0.0	∞	f. gaz	50.91	48.49	2.42	11.69	19.98	- 8.28
		H ₂ O	122.62	80.96	41.66	25.47	27.47	- 2.00
0.272	4.557	f. gaz.	54.32	50.19	4.13	12.39	20.55	- 8.16
		H ₂ O	135.33	85.11	50.22	27.94	28.63	- 0.69
0.408	3.038	f. gaz.	59.10	52.49	6.61	13.36	21.32	- 7.96
		H ₂ O	154.28	91.05	63.23	31.65	30.28	1.37
0.650	1.907	f. gaz.	76.59	60.30	16.29	16.89	23.91	- 7.02
		H ₂ O	235.36	114.14	121.22	47.41	36.52	10.89
0.680	1.822	f. gaz.	80.10	61.89	18.21	17.58	24.38	- 6.80
		H ₂ O	254.13	119.16	134.97	51.05	37.84	13.21
0.952	1.302	f. gaz.	146.87	87.64	59.23	30.76	32.27	- 1.51
		H ₂ O	884.68	263.36	621.32	173.23	74.37	98.86

Poprawny opis średniej hiperpolaryzowalności ($\langle \gamma \rangle$) uzyskano metodą FF [166]. W tabeli 20 przedstawiono obliczone wartości niezależnych składowych tensora γ dla cząsteczki PNA, które wnoszą wkład do $\langle \gamma \rangle$. Znaki składowych tensora γ są zgodne z rezultatami obliczeń uzyskanymi przez Karę *i in.*[119] oraz Normana *i in.*[174] metodami *ab initio*. Wartość średniej hiperpolaryzowalności drugiego rzędu $\langle \gamma \rangle$ ($3.29 \times 10^{-36} esu$) (faza gazowa) jest zbliżona do wyniku otrzymanego przez Sima *i in.* ($3.02 \times 10^{-36} esu$) metodą MP2 (FF) [171]. Wyniki obliczeń (tabela 20) wskazują, że efekt rozpuszczalnikowy jest największy dla składowych γ_{xxxx} oraz γ_{xxyy} (płaszczyzna

Tabla 20. Wartości niezależnych składowych tensora γ (10^{-36} esu) wyznaczonych metodą FF dla cząsteczki PNA w fazie gazowej chloroformie i wodzie [166]

PNA	faza gazowa	chloroform	woda
XXXX	17.47	24.20	38.58
YYYY	0.29	0.37	0.56
ZZZZ	0.01	0.01	0.01
XXYY	-0.89	-1.22	-1.99
XXZZ	0.18	0.18	0.20
YYZZ	0.07	0.07	0.07
$\langle\gamma\rangle$	3.29	4.53	7.18

Tabela 21. Obliczone (FF) i eksperymentalne wartości $\langle\gamma\rangle$ (10^{-36} esu) dla cząsteczek: PNA, ANS i ANB w różnych rozpuszczalnikach [166]

	Metoda FF			eksperyment	
	rozp.	$\langle\gamma\rangle_{\text{stat.}}$	$\langle\gamma\rangle_{\text{THG}}^{\text{f}}$	$\langle\gamma\rangle_{\text{stat.}}^{\text{a}}$	$\langle\gamma\rangle_{\text{THG}}^{\text{b}}$
PNA	f. gaz.	3.29	5.38	8	15 ^c
	CHCl ₃	4.53	7.97		
	H ₂ O	7.18	16.06		
ANS	f. gaz.	40.50	79.62	67	147 ^d
	CHCl ₃	70.25	161.57		
	H ₂ O	93.71	243.65		
ANB	f. gaz.	12.25	20.48	36	70 ^d
	CHCl ₃	22.98	44.03		
	H ₂ O	31.98	70.22		

^a wartości ekstrapolowane (równanie (4.4))

^b THG dla długości fali 1.91 μm ($\omega = 0.650$ eV) [140,141]

^c aceton

^d chloroform

^e NMP=N-metylo-pyrrolidon

^f wartości ekstrapolowane (równanie (4.4))

cząsteczki (xy)). Obliczone statyczne wartości $\langle \gamma \rangle$ dla cząsteczek PNA, ANS i ANB w chloroformie i wodzie (tabela 21), są większe niż dla fazy gazowej o czynnik 1.4, 2.2 [PNA], 1.7, 2.2 [ANS] oraz 1.9, 2.6 [ANB]. Należy podkreślić, że wzrost wartości statycznej średniej hiperpolaryzowalności drugiego rzędu ($\langle \gamma \rangle$) oraz statycznej wektorowej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu ($\beta_{vec}(0)$), w rozpuszczalniku względem fazy gazowej, jest porównywalny:

$$\langle \gamma \rangle_{rozp.} / \langle \gamma \rangle_{f.gaz.} \approx \beta_{vec}(0)_{rozp.} / \beta_{vec}(0)_{f.gaz.}.$$

Taki rezultat wskazuje na istotną rolę jaką odgrywa stan CT również w odniesieniu do efektów trzeciorzędowych. W tabeli 21 zestawione zostały wyznaczone doświadczalnie hiperpolaryzowalności drugiego rzędu (generacja trzeciej harmonicznej (THG) z roztworów) [140,141] oraz wyniki obliczeń otrzymane metodą FF. Ze względu na to, że metoda FF umożliwia obliczenia dla statycznych pól elektrycznych, wyniki eksperymentalne ($\langle \gamma \rangle_{THG}$) ekstrapolowano do wartości statycznych ($\langle \gamma \rangle_{stat.}$), zgodnie z równaniem [175] :

$$\frac{\langle \gamma \rangle_{THG}}{\langle \gamma \rangle_{stat.}} = \frac{1}{4} \left(\frac{E_{CT}^3}{(E_{CT} - 3\omega)(E_{CT} - 2\omega)(E_{CT} - \omega)} + \frac{E_{CT}^3}{(E_{CT} + 3\omega)(E_{CT} + 2\omega)(E_{CT} + \omega)} + \frac{E_{CT}^3}{(E_{CT} + \omega)(E_{CT} + 2\omega)(E_{CT} - \omega)} + \frac{E_{CT}^3}{(E_{CT} + \omega)(E_{CT} - 2\omega)(E_{CT} - \omega)} \right) \quad (4.4)$$

gdzie E_{CT} jest energią przejścia elektronowego między stanem podstawowym i wzbudzonym (CT). Wartości energii przejść dla badanych cząsteczek zaczerpnięto z danych literaturowych. W tabeli 21 zamieszczone zostały również ekstrapolowane wyniki obliczeń ($\langle \gamma \rangle_{THG}$), otrzymane metodą FF. W tym przypadku wykorzystano obliczone wartości E_{CT} w chloroformie i wodzie, które są zawarte w tabelach 15 - 17. Jak widać z porównań przeprowadzonych w tabeli 21, uzyskano bardzo dobrą zgodność obliczonych wartości $\langle \gamma \rangle$ dla cząsteczek PNA i ANS z wynikami eksperymentalnymi. Największą rozbieżność rezultatów (ok. 36 %) zanotowano w przypadku cząsteczki ANB.

4.2 Wyniki obliczeń metodą SOO

W tabeli 22 zaprezentowano wyniki obliczeń metodą SOO (HF/3-21G) wektorowej hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu (β_{vec}) oraz średniej hiperpolaryzowalności drugiego rzędu ($\langle \gamma \rangle$) cząsteczki PNA w fazie gazowej oraz w rozpuszczalniku (woda). Bezwzględne wartości β_{vec} i $\langle \gamma \rangle$ są zdecydowanie mniejsze, zarówno w fazie

gazowej jak i w rozpuszczalniku, w porównaniu z rezultatami otrzymanymi metodą SOS oraz FF. Należy jednak zwrócić uwagę, że metoda SOO poprawnie odtwarza znak $\langle \gamma \rangle$.

Tabela 22. Wartości $\beta_{vec}(-2\omega; \omega, \omega)(10^{-30} esu)$ i $\langle \gamma \rangle(-3\omega; \omega, \omega, \omega)(10^{-36} esu)$ dla cząsteczki PNA (metoda SOO) w fazie gazowej i wodzie dla różnych częstotliwości pola elektrycznego

	ω [eV]	0.0	0.272	0.408	0.650	0.952	1.17
	λ [μm]	∞	4.557	3.038	1.907	1.822	1.060
β_{vec}	f. gaz	2.06	2.07	2.09	2.12	2.18	2.24
	H ₂ O	3.03	3.05	3.06	3.11	2.22	3.31
$\langle \gamma \rangle$	f.gaz.	0.81	0.82	0.83	0.86	0.91	0.96
	H ₂ O	1.03	1.04	1.05	1.09	1.17	1.31

W metodzie SOO sumowanie rozciągnięte jest po wszystkich zajętych i wirtualnych spinorbitalach, następstwem czego jest przybliżenie energii wzbudzeń elektronowych poprzez różnicę energii orbitalnych [129,130]. Takie przybliżenie prowadzi do zbyt dużych wartości mianowników w równaniach (3.14)-(3.16), co w konsekwencji powoduje, że wartości polaryzowalności są niedoszacowane (dotyczy to również efektu dyspersji) [130,176,177]. Ponadto, należy pamiętać, że orbitale wirtualne wykorzystywane w obliczeniach metodą SOO nie wynikają z żadnego kryterium optymalizacji lecz są wynikami obliczeń prowadzonych metodą SCF [137]. Jak pokazują wyniki obliczeń uzyskane przez Hamadę [177] metoda SOS, w porównaniu do metody CPHF, szczególnie zaniża wartości β_{vec} dla cząsteczek donorowo-akceptorowych (w tej publikacji użyto niejednolitej konwencji w porównaniach z eksperymentem). Istotny wpływ na wyniki obliczeń metodą SOO ma baza funkcyjna [129,130]. Obliczenia, których wyniki zaprezentowano w tabeli 22, zostały wykonane dla małej bazy (3-21G). Jednakże celem tych obliczeń była ocena przydatności metody SOO w badaniach efektu rozpuszczalnikowego na nieliniowe własności optyczne cząsteczek. W literaturze przedmiotu brak jest tego typu obliczeń. Otrzymane rezultaty metodą SOO wyraźnie wskazują, że wzrost

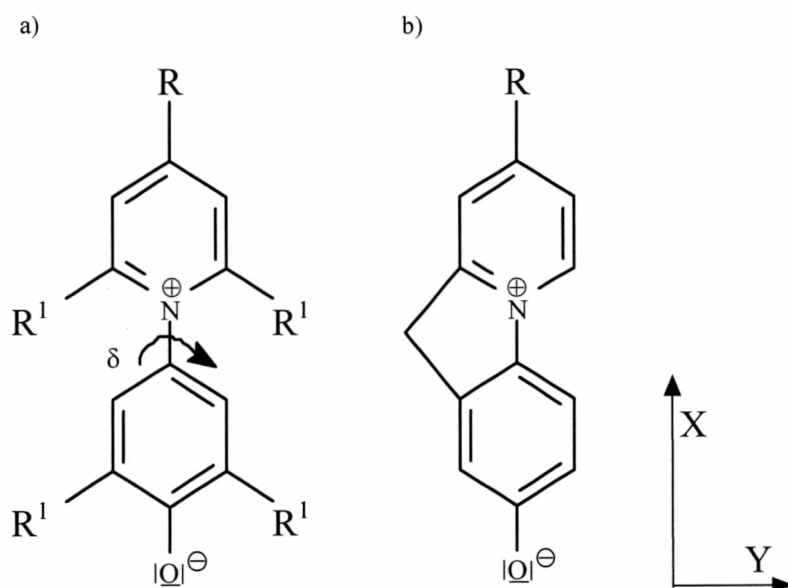
wartości hiperpolaryzowalności ($\beta_{vec}, \langle \gamma \rangle$) w wodnym rozpuszczalniku względem fazy gazowej, którego miarą może być stosunek (4.2), jest zdecydowanie mniejszy w porównaniu do wyników otrzymanych metodą SOS oraz FF. Wartość ilorazu $\beta_{vec}^{SOO}(0)_{H_2O} / \beta_{vec}^{SOO}(0)_{f.gaz.} \approx 1.5$ jest bliska wartości otrzymanej metodami SOS i FF dla chloroformu, jak również rezultatom Mikkelsena *i in.* dla niepolarnych rozpuszczalników [154]. Powyższa dyskusja pokazuje, że metoda SOO nie najlepiej opisuje efekt rozpuszczalnikowy w przypadku polarnych donorowo-akceptorowych cząsteczek. Opracowana metoda SOO jest punktem wyjścia dla integracji oprogramowania modelu QM/LD/MC z bardziej zaawansowanymi metodami *ab initio*, służącymi do obliczeń molekularnych polaryzowalności (CPHF).

4.3 Wpływ geometrii i rozpuszczalnika na nieliniowe własności optyczne barwników betainowych

Jednym z istotnych czynników wpływającym na aktywność optyczną cząsteczek jest ich struktura geometryczna. W przypadku cząsteczek, w których układ Π -elektronowy stanowią pierścienie aromatyczne (np. cząsteczki ANS i ANB) zauważono, że hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu (β_{vec}) przyjmuje większe wartości dla konformacji płaskiej (P), w porównaniu do struktury skręconej (S) [178-182]. Przejście od konformacji S do P powoduje obniżenie energii przejścia elektronowego (E_{CT}), przy jednoczesnym wzroście różnicy momenty dipolowego ($\Delta\mu$) oraz siły oscylatora (f), co zgodnie z równaniem (4.1), prowadzi do wzrostu wartości β_{vec} .

Cząsteczką, dla której na drodze obliczeń kwantowo-chemicznych stwierdzono bardzo silny wpływ geometrii i rozpuszczalnika na hiperpolaryzowalność pierwszego rzędu, jest betaina Reichardta (B1) [164,165]. Krytycznym parametrem jest tutaj kąt (δ) między płaszczyznami pierścieni pirydynowego (Py) i fenolowego (Ph) (rys. 8). Ze względu na to, że w cząsteczce B1 występują silne przeszkody steryczne, wynikające z obecności bocznych pierścieni benzenowych, które utrudniają pełną analizę konformacyjną ($\delta = 0^\circ - 90^\circ$), w badaniach uwzględniono również betainy z mniejszą ilością pierścieni aromatycznych, oznaczone na rys. 8a jako cząsteczki B2 i B3. Ponadto optymalną strukturę, ze względu na potencjalne zastosowania w materiałach nieliniowych, mają cząsteczki, które posiadają nie więcej niż trzy pierścienie aromatyczne.

Obliczenia związane z analizą konformacyjną były prowadzone w ten sposób, że dla ustalonej wartości kąta δ optymalizowano (metoda AM1) pozostałe parametry geometryczne badanych cząsteczek. Tak wyznaczone geometrie stanu podstawowego były punktem wyjścia dla obliczeń wielkości spektroskopowych (metoda GRINDOL) oraz hiperpolaryzowalności molekularnych (metoda SOS), zarówno w fazie gazowej jak i w wodnym rozpuszczalniku (metoda QM/LD/MC). Wyniki obliczeń wskazują, że optymalna konformacja w fazie gazowej odpowiada wartości $\delta \approx 60^\circ$ (cząsteczka B1) oraz $\delta \approx 25^\circ$ (cząsteczki B2 i B3). Natomiast obliczenia wykonane w rozpuszczalniku pokazują, że dla wszystkich badanych cząsteczek najbardziej stabilna jest forma skręcona ($\delta \approx 90^\circ$). Otrzymany rezultat dla cząsteczki B1 w fazie gazowej jest bardzo bliski strukturze krystalograficznej bromo pochodnej (atom bromu podstawiony w pozycji *para* względem atomu azotu w pierścieniu pirydynowym) cząsteczki B1 ($\delta \approx 65^\circ$) [183].



Rys.8. Struktury badanych cząsteczek:

a) betaina Reicharda; **B1**: R=Ph, R¹=Ph

B2: R=Ph, R¹=H

B3: R=H, R¹=H

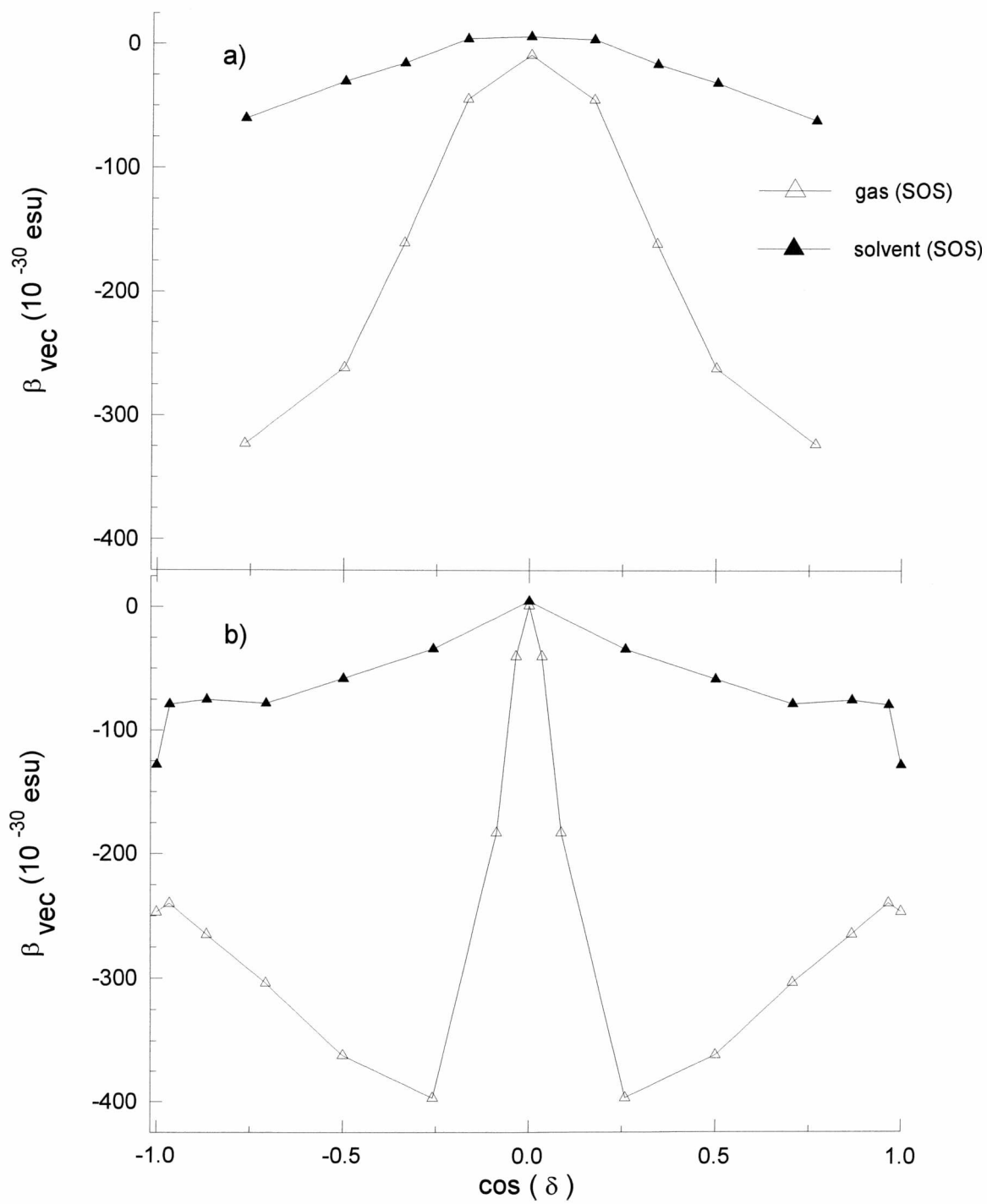
b) **B4**: R=Ph

Przedstawione rezultaty wskazują na istotną zmianę geometrii badanych cząsteczek w polarnym rozpuszczalniku, w porównaniu z fazą gazową. Wzrost wartości kąta δ powoduje wzrost momentu dipolowego w stanie podstawowym cząsteczek. Dla cza-

steczki B2(B1) moment dipolowy wzrasta od 13(16) D do 20 (19) D w fazie gazowej oraz od 22(23) D do 25(24) D w rozpuszczalniku w zakresie zmian δ od $0^\circ(40^\circ)$ do 90° . Tak duża zmiana polarności powoduje, że forma skręcona ($\delta \approx 90^\circ$) jest najsilniej stabilizowana przez polarne otoczenie (ΔG_{sol} jest najbardziej ujemna). Powyższe rezultaty zostały potwierdzone na drodze obliczeń *ab initio* (HF/6-31G*) przy wykorzystaniu ciągłego modelu rozpuszczalnika (SCRF) [184], które wykonano dla najmniejszej z badanych cząsteczek (B3). Minimum energii dla konformeru $\delta \approx 90^\circ$ jest płytkie zaś bariera rotacji w zakresie $\delta \approx 90^\circ - 70^\circ$ leży poniżej energii RT ($RT = 0.6$ kcal/mol; $T = 298$ K)

Rysunek 9 przedstawia zależność statycznej hiperpolaryzowalności wektorowej ($\beta_{vec}(0)$) od kąta δ dla cząsteczek B1 i B2 w fazie gazowej i wodnym rozpuszczalniku. Analiza przedstawionych rezultatów prowadzi do następujących wniosków:

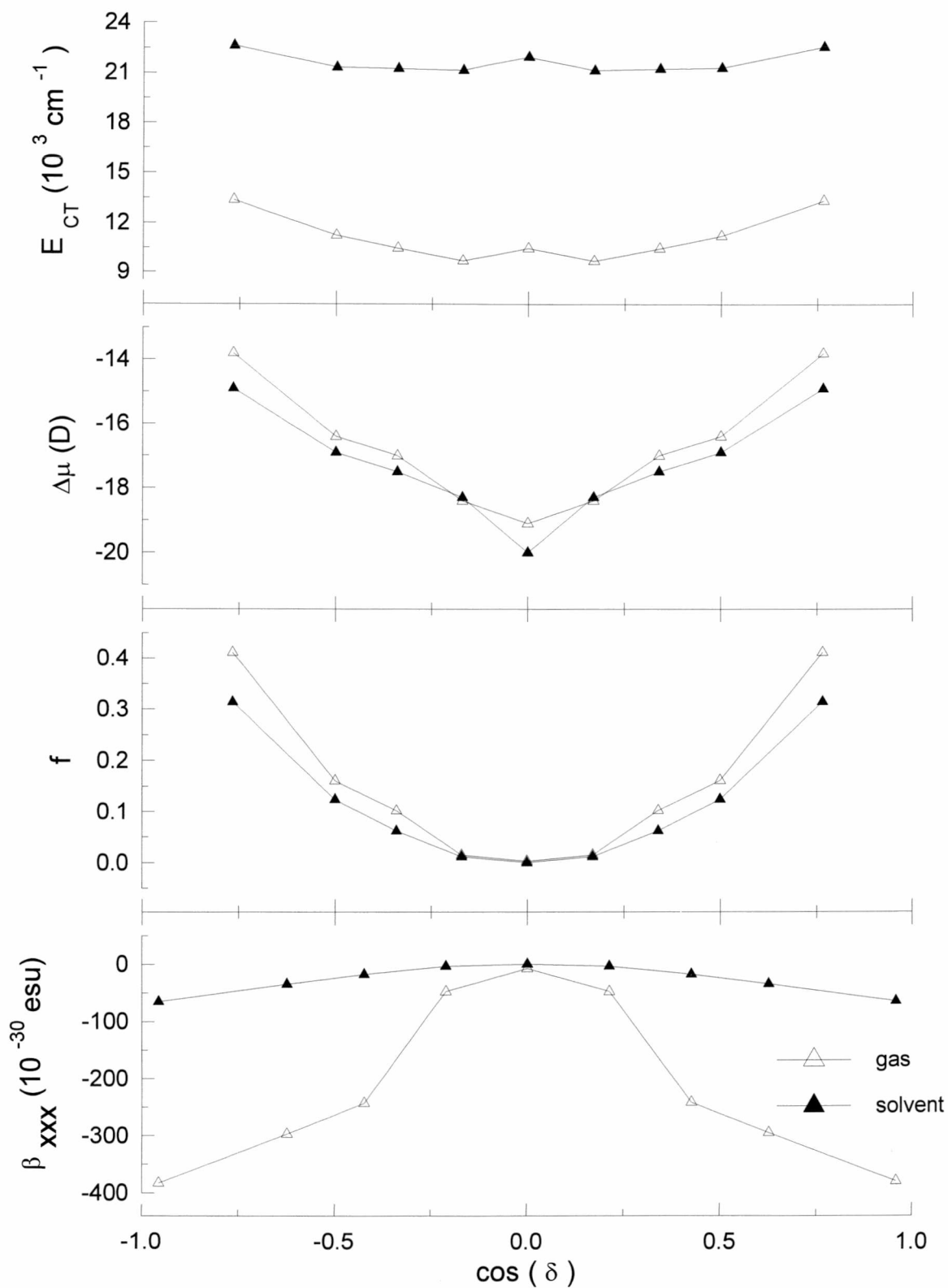
- a) przy przejściu ze struktury P do S obserwuje się silną zmianę wartości $\beta_{vec}(0)$: od -323×10^{-30} do -8×10^{-30} *esu* (faza gazowa) i od -60×10^{-30} do 7×10^{-30} *esu* (ropuszczalnik) dla cząsteczki B1 oraz od -247×10^{-30} do 1×10^{-30} *esu* (faza gazowa) i od -128×10^{-30} do 5×10^{-30} *esu* (ropuszczalnik) dla cząsteczki B2,
- b) optymalne (największe) wartości $\beta_{vec}(0)$ uzyskuje się dla następujących wartości δ : $\delta \approx 40^\circ$ ($\beta_{vec}(B1) = -323 \times 10^{-30}$ *esu*, faza gazowa), $\delta \approx 75^\circ - 80^\circ$ ($\beta_{vec}(B2) = -397 \times 10^{-30}$ *esu*, faza gazowa), $\delta \approx 40^\circ$ ($\beta_{vec}(B1) = -60 \times 10^{-30}$ *esu*, rozpuszczalnik), $\delta \approx 0^\circ$ ($\beta_{vec}(B2) = -128 \times 10^{-30}$ *esu*, rozpuszczalnik),
- c) uwzględnienie w obliczeniach pola reakcji, pochodzącego od cząsteczek rozpuszczalnika, powoduje drastyczny spadek wartości $\beta_{vec}(0)$, w porównaniu z fazą gazową. Różnica między wartościami $\beta_{vec}(0)$ w fazie gazowej i rozpuszczalniku pogłębia się wraz ze wzrostem wartości δ ,
- d) dla cząsteczek B1 i B2 w fazie gazowej obserwuje się odmienne zachowanie $\beta_{vec}(0)$ w zależności od kąta δ . Dla cząsteczki B1 wartości $\beta_{vec}(0)$ maleją wraz ze wzrostem δ , natomiast w przypadku cząsteczki B2, tendencja jest przeciwna. Podobny rezultat uzyskano dla cząsteczki B3, ale wartości bezwzględne $\beta_{vec}(B3)$, są w przybliżeniu dwukrotnie mniejsze od $\beta_{vec}(B2)$. Wykonano również obliczenia hiperpolaryzowalności zależnych od czasu $\beta_{vec}(-2\omega; \omega, \omega)$ dla częstości pola $\omega = 0.650$ eV. Rezultaty tych obliczeń pokazują, że $\beta_{vec}(-2\omega; \omega, \omega) \approx 2\beta_{vec}(0)$ dla wszystkich badanych cząsteczek.



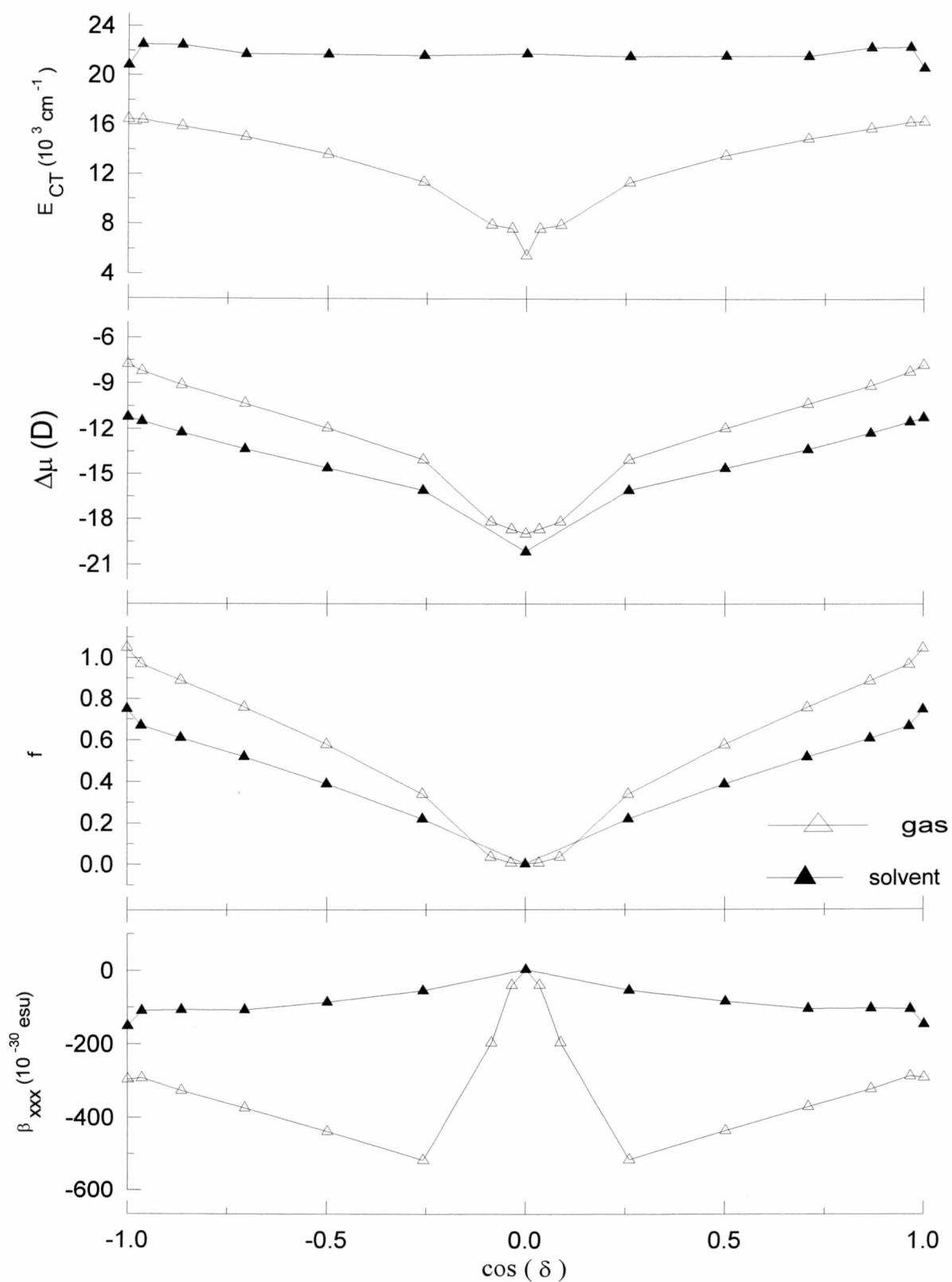
Rys.9. Zależność $\beta_{vec}(0)$ (metoda SOS) dla cząsteczki B1 (a) oraz B2 (b) od kąta δ .

Analizę powyższych rezultatów przeprowadzono na podstawie modelu dwustanowego (4.1). Szczególnie interesującą kwestią było wyjaśnienie odmiennej zależności $\beta_{vec}(0)$ od kąta δ dla cząsteczek B1 i B2(B3) w fazie gazowej. Rysunki 10 i 11 przedstawiają zależność wielkości spektroskopowych modelu dwustanowego oraz $\beta_{vec}(0)$ ($\beta_{vec}(0) \approx \beta_{xxx}$) od kąta δ , odpowiednio dla cząsteczek B1 i B2. Widać, że model dwustanowy (4.1) poprawnie opisuje zależność $\beta_{vec}(0)$ od kąta δ , jednakże bezwzględne wartości $\beta_{vec}(0)$, obliczone z równania (4.1), są od 5 do 20% większe (bardziej ujemne) od rezultatów otrzymanych metodą SOS. Betaina Reichardta (B1) oraz jej prostsze pochodne (B2 i B3) wykazują bardzo silny ujemny solwatochromizm (rozdział 2). Tak duży wzrost energii wzbudzenia elektronowego (E_{CT}) powoduje drastyczny spadek wartości $\beta_{vec}(0)$ w rozpuszczalniku w porównaniu z fazą gazową, dla całego przedziału wartości kąta δ . Jak wynika z rys. 10 i 11, parametry modelu dwustanowego: E_{CT} , $\Delta\mu$ i f , zarówno dla cząsteczki B1 jak i B2, wykazują podobne tendencje zmian wraz ze wzrostem wartości kąta δ . Tym niemniej, występują zdecydowane różnice w wartościach sił oscylatora (f) dla przejścia CT. Wartość f dla izolowanej cząsteczki B1 jest około 3 oraz 15 razy mniejsza, w porównaniu do izolowanej cząsteczki B2, odpowiednio dla $\delta \approx 60^\circ$ i $\delta \approx 80^\circ$. Tak duży spadek wartości f nie jest rekompensowany przez jednoczesny wzrost $\Delta\mu$ oraz obniżenie wartości E_{CT} , co wyjaśnia odmienne tendencje w zachowaniu się $\beta_{vec}(0)$ dla rozpatrywanych cząsteczek w funkcji δ . Tak istotna jakościowa i ilościowa różnica w aktywności optycznej (w zależności od δ) jest wynikiem, jak by się mogło wydawać mało istotnej, modyfikacji struktury analizowanych cząsteczek, polegającej na zastąpieniu peryferyjnych pierścieni benzenowych (B1) atomami wodoru (B2). Dla konformacji S ($\delta \approx 90^\circ$) siła oscylatora (f) dla przejścia CT jest praktycznie równa zero. W takim przypadku dominującą rolę odgrywają wyższe stany wzbudzone o zdecydowanie większej polarności, w porównaniu do stanu CT (tabela 7), co w konsekwencji prowadzi do zmiany znaku i dużego spadku wartości $\beta_{vec}(0)$ (w modelu dwustanowym: $\beta_{vec}(90^\circ) = 0$).

Przedstawione powyżej rezultaty obliczeń jednoznacznie wskazują, że w polarnym otoczeniu optymalną konformacją badanych cząsteczek, ze względu na maksymalne wartości β_{vec} , jest konformacja P ($\delta \approx 0^\circ$). W związku z tym, że konformacja P jest niestabilna i w polarnym otoczeniu cząsteczki przechodzą do konformacji S ($\delta \approx 90^\circ$)



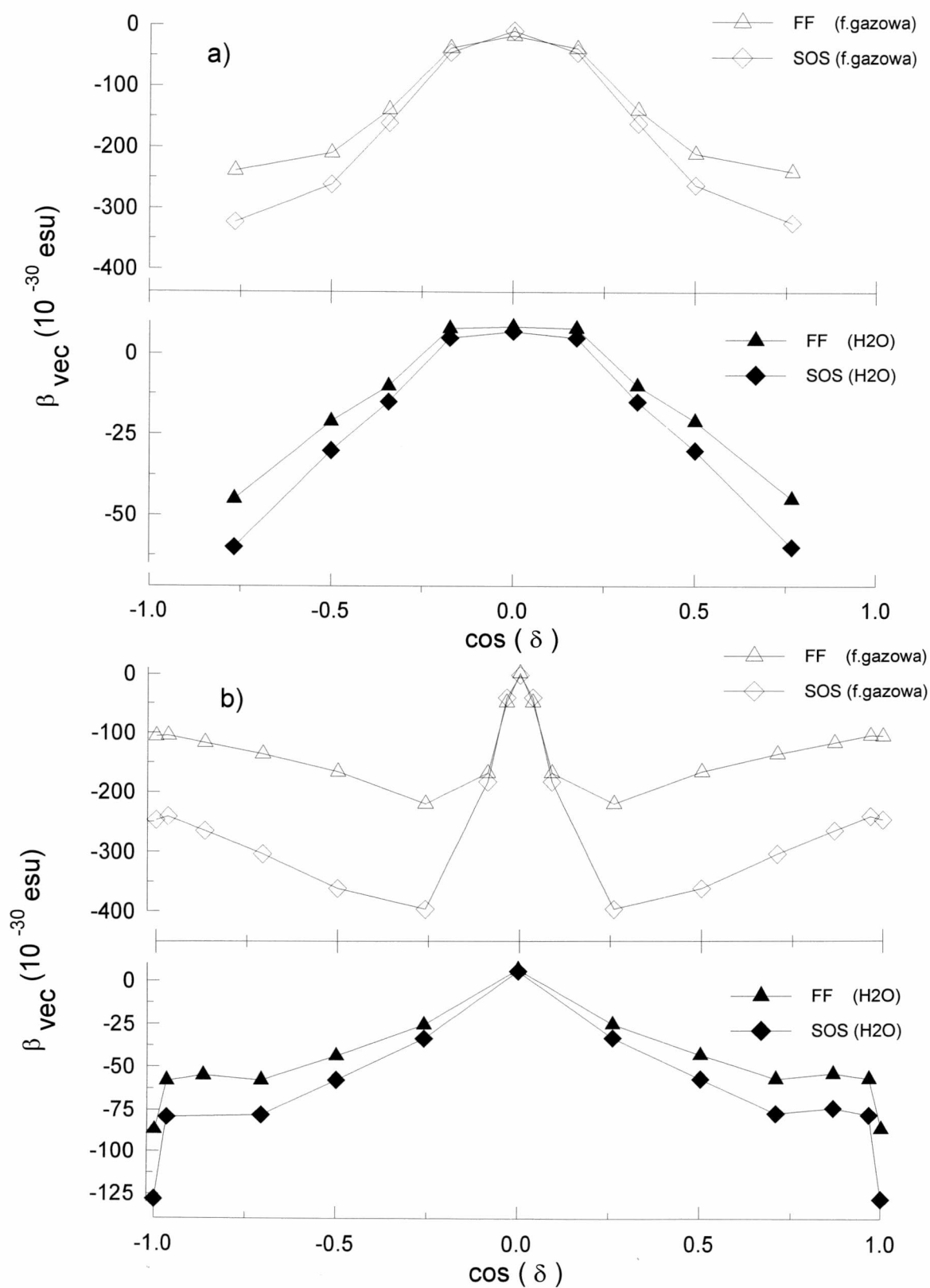
Rys.10. Wartości parametrów spektroskopowych modelu dwustanowego (E_{CT} , $\Delta\mu$ i f) oraz β_{xxx} (równanie 4.1) dla cząsteczki B1 w funkcji kąta δ



Rys.11. Wartości parametrów spektroskopowych modelu dwustanowego (E_{CT} , $\Delta\mu$ i f) oraz β_{xxx} (równanie 4.1) dla cząsteczki B2 w funkcji kąta δ

zaproponowano modyfikację struktury cząsteczki B2 (cząsteczka B4) polegającą na zablokowaniu (zmostkowaniu) pierścieni Py i Ph leżących w jednej płaszczyźnie, co uniemożliwia ich wzajemną rotację (rys. 8). Hiperpolaryzowalności $\beta_{vec}(0)$ cząsteczki B4 (-204×10^{-30} ; faza gazowa, -105×10^{-30} esu; rozpuszczalnik), obliczone metodą SOS dla w pełni zoptymalizowanej geometrii, są porównywalne z wynikami uzyskanymi dla cząsteczki B2 ($\delta \approx 0^\circ$). Należy zaznaczyć, że wartości $\beta_{vec}(0)$ cząsteczki B4 w fazie gazowej i rozpuszczalniku, są odpowiednio dwudziestokrotnie oraz pięciokrotnie większe od $\beta_{vec}(0)$ cząsteczki PNA (tabela 10), stanowiącej punkt odniesienia w ocenie aktywności optycznej innych cząsteczek.

Po uruchomieniu oprogramowania metody skończonego pola (FF) powtórzono wszystkie obliczenia $\beta_{vec}(0)$, zarówno dla fazy gazowej jak i z uwzględnieniem rozpuszczalnika, zależności od kąta δ . Rezultaty uzyskanych metodą SOS oraz FF podano na rys. 12. Porównanie to wskazuje jednoznacznie, że obliczenia uzyskane metodą FF, prowadzą do zdecydowanie mniejszych wartości $\beta_{vec}(0)$. Szczególnie jest to widoczne w przypadku cząsteczki B2 w fazie gazowej, gdzie wartości $\beta_{vec}^{FF}(0)$ są ponad dwukrotnie mniejsze od $\beta_{vec}^{SOS}(0)$ dla $\delta = 0^\circ - 60^\circ$. Rozpoczęte badania nad innymi barwnikami betainowymi potwierdzają powyższe obserwacje, co wskazuje na konieczność zachowania daleko idącej ostrożności w ilościowej analizie nieliniowych własności optycznych przy użyciu metod chemii kwantowej. Tym niemniej nawet wyniki uzyskane metodą FF sytuują badane cząsteczki w gronie związków chemicznych, wykazujących największe nieliniowe własności optyczne. Tym bardziej, że wyniki obliczeń wskazują na podwojenie wartości β_{vec} , jeżeli uwzględnia się efekt dyspersji (wniosek d na stronie 73). Przedstawiona powyżej dyskusja stanowi ilustrację wykorzystania metod chemii kwantowej (z uwzględnieniem efektu rozpuszczalnikowego) w poszukiwaniu optymalnych struktur cząsteczek, wykazujących dużą aktywność optyczną. Weryfikacją dla przedstawionych tutaj rezultatów mogą być w przyszłości wyniki badań eksperymentalnych oraz rezultaty obliczeń przy użyciu alternatywnych metod, uwzględniających efekty rozpuszczalnikowe.



Rys.12. Wyniki obliczeń $\beta_{vec}(0)$ dla cząsteczki B1(a) oraz B2(a) metodami SOS i FF

Podsumowanie

Wykorzystując opracowany dyskretny model rozpuszczalnika QM/LD/MC, będący kwantowo-chemiczną wersją klasycznego modelu LD/MC, w prezentowanej pracy dokonano analizy wpływu rozpuszczalnika na spektroskopowe i nieliniowe własności wybranych układów molekularnych. Model LD/MC jest uogólnioną wersją metody LD zaproponowanej wcześniej przez Warshela. Modyfikacja modelu LD polega na:

- a) reprezentacji potencjału elektrostatycznego, jaki wytwarza cząsteczka solwatowana w węzłach regularnej siatki, przez skumulowane atomowe momenty multipolowe (CAMM),
- b) zastosowaniu iteracyjnego (bez czynnika ekranującego $d(r_i)$) sposobu obliczania polaryzacji dipoli Langevina, reprezentujących cząsteczki rozpuszczalnika,
- c) wykorzystaniu metody Monte-Carlo w celu określania optymalnego położenia oraz orientacji cząsteczki rozpuszczonej w obrębie regularnej siatki, określającej strukturę rozpuszczalnika,
- d) uwzględnieniu wzajemnej polaryzacji (indukowanej) cząsteczek rozpuszczalnika i cząsteczki rozpuszczonej.

Uzyskane wyniki obliczeń entalpii swobodnych hydratacji, dla szeregu cząsteczek, jak i ilościowa analiza zjawiska solwatochromii pokazują, że model LD/MC dobrze opisuje elektrostatyczne oddziaływania cząsteczek w polarnym rozpuszczalniku.

W niniejszej pracy po raz pierwszy zastosowano dyskretny model w ilościowych badaniach wpływu rozpuszczalnika na nieliniowe optyczne własności cząsteczek. Hiperpolarizowalności pierwszego i drugiego rzędu obliczano przy użyciu opracowanych metod: sumowania po stanach (SOS), skończonego pola (FF) oraz sumowania po orbitalach (SOO). We wszystkich badanych cząsteczkach donorowo-akceptorowych stwierdzono silny wpływ otoczenia na wartości hiperpolarizowalności molekularnych.

Otrzymane rezultaty pokazują, że obok struktury elektronowej, istotnym czynnikiem wpływającym na intensywność nieliniowej odpowiedzi cząsteczek, ma ich oddziaływanie z otoczeniem. Analiza nieliniowych optycznych własności w oparciu o wyniki obliczeń uzyskanych metodami kwantowo-chemicznymi dla cząsteczek w fazie gazowej, jest często niewystarczająca. Dyskusja w ostatnim rozdziale pracy, wskazuje na silną zależność pomiędzy własnościami elektronowych stanów wzbudzonych typu CT i własnościami nieliniowymi cząsteczek. Charakter zmian nieliniowych własności

optycznych (w odniesieniu do efektów drugorzędowych), jakie wywołuje obecność rozpuszczalnika, daje się w dużej mierze wyjaśnić w oparciu o model dwustanowy.

Biorąc pod uwagę trudności interpretacyjne wyników eksperymentalnych oraz to, że opublikowane dotychczas wyniki obliczeń, bazujące przede wszystkim na przybliżeniu pola reakcji Onsagera, prowadzą do dużych rozbieżności, prezentowane tutaj rezultaty mogą stanowić punkt odniesienia dla innych, bardziej zaawansowanych, metod obliczeniowych, w których uwzględniane są efekty rozpuszczalnikowe. Istotnym wynikiem jest wykazanie, że wzrost wartości statycznej hiperpolaryzowalności pierwszego i drugiego rzędu, w rozpuszczalniku względem fazy gazowej, dla cząsteczek donorowo-akceptorowych jest porównywalny. Zaprezentowane obliczenia wpływu rozpuszczalnika na hiperpolaryzowalność drugiego rzędu dla cząsteczek donorowo-akceptorowych, jest pierwszym teoretycznym opracowaniem tego zagadnienia. Ponadto wykazano, na przykładzie obliczeń dla cząsteczki PNA, że ilościowe ujęcie efektu rozpuszczalnikowego w oparciu o metodę SOO prowadzi do niedoszacowania wzrostu wartości hiperpolaryzowalności molekularnych w porównaniu z metodami SOS i FF.

Drastycznym przykładem zmian jakie wywołuje rozpuszczalnik w strukturze elektronowej i geometrycznej są cząsteczki barwników betainowych. Obecność polarnego otoczenia powoduje silną redukcję aktywności optycznej tych cząsteczek, w porównaniu z fazą gazową. Wyniki kwantowo-chemicznych obliczeń, związanych z wpływem geometrii i rozpuszczalnika na nieliniowe optyczne własności, betain pozwoliły na zaproponowanie optymalnych struktur, zarówno w rozpuszczalniku jak i fazie gazowej, wykazujących silną aktywność optyczną. Porównanie wyników obliczeń, dwiema niezależnymi metodami (SOS i FF), wskazuje na duże rozbieżności w bezwzględnych wartościach hiperpolaryzowalności pierwszego rzędu jako funkcji kąta δ , w przypadku fazy gazowej.

Teoretyczne badania, obok charakteru ściśle poznawczego, mają ważne znaczenie praktyczne. Poznanie charakteru oraz wpływu oddziaływań między cząsteczkami optycznie nieliniowymi, a otoczeniem oraz możliwość ich ilościowej oceny, pozwala odpowiedzieć na szereg pytań na etapie planowania eksperymentów, których celem jest synteza optycznie nieliniowych materiałów.

Większość prezentowanych rezultatów została opublikowana w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym oraz w postaci dwóch raportów badawczych. Wyniki badań nie ujętych w niniejszej pracy, a które są w trakcie opracowywania, zostaną zamiesz-

czony w przeglądowym artykule, specjalnego numeru czasopisma *Chemical Physics*, poświęconemu molekularnej optyce nieliniowej.

Zestawienie publikacji własnych

Lipiński, J.; Bartkowiak W. *Solvent Effect on the Electronic Structure of Molecules Studied by Langevin Dipoles/Monte Carlo Approach*; *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 2159.

Bartkowiak, W.; Lipiński J. *Solvent Effect on the Nonlinear Optical Properties of Para-nitroaniline Studied by Langevin Dipoles/Monte Carlo (LD/MC) Approach*; *Comp. Chem.* **1988**, 22, 31.

Bartkowiak, W.; Lipiński J. *Conformation and Solvent Dependence of the First Molecular Hyperpolarizability of Pyridinium-N-phenoxide Betaine Dyes. Quantum Chemical Calculations*; *J. Phys. Chem. A* **1988**, w druku.

Bartkowiak, W.; Lipiński J. *Finite-Field Calculations of the Second-Order Hyperpolarizabilities γ of Molecules in Solutions*; *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 292, 92.

Bartkowiak, W.; Lipiński J. *Studied of the Solvent Effect on the Molecular Hyperpolarisabilities of Organic Molecules*; *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1996**, 6, 248.

Lewanowicz, A.; Siedlecka, R.; Bartkowiak, W.; Hamzaoui, F. *Sulphur-containing Compounds: Structure, Spectra, Non-linearity. Experimental and Theoretical Study*; *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1996**, 6, 225.

Bartkowiak, W.; Lipiński J. *Solvent Dependence of the First Molecular Hyperpolarizability of 4,4'-aminonitrostilbene. Quantum Chemical Calculations*; *Raport Inst. Chem. Fiz. PWroc.* **1997**.

Bartkowiak, W.; Lipiński J. *Kwantowo-chemiczne badania wpływu rozpuszczalnika na nieliniowe własności optyczne dużych układów molekularnych*; *Raport Inst. Chem. Fiz. PWroc.* **1996**.

Uzupełnienie

Mimo iż obowiązującym układem jednostek jest układ SI, w molekularnej optyce nieliniowej, hiperpolaryzowalności molekularne wyrażane są najczęściej w jednostkach *esu*. W niniejszej pracy również przyjęto ten układ jednostek.

Relacje między jednostkami stosowanymi do określania hiperpolaryzowalności molekularnych

	a.u.	SI	cgs (<i>esu</i>)
β	$1\text{ e}^3 a_0^3 E_h^{-2}$	$3.206\,361 \times 10^{-53} \text{ C}^3 \text{ m}^3 \text{ J}^{-2}$	$8.639\,2 \times 10^{-33} \text{ cm}^4 \text{ statvolt}^{-1} \text{ }^a$
γ	$1\text{ e}^4 a_0^4 E_h^{-3}$	$6.235\,377 \times 10^{-65} \text{ C}^4 \text{ m}^4 \text{ J}^{-3}$	$5.036\,7 \times 10^{-40} \text{ cm}^5 \text{ statvolt}^{-1}$

^a statvolt = erg^{1/2} cm^{-1/2}

Literatura cytowana

- [1] Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*; VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, **1988**.
- [2] Tomasi, J.; Persico, M. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2027.
- [3] Davis, M. E.; McCammon, J. A. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 509.
- [4] Kollman, P. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2395.
- [5] Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. in *Review in Computational Chemistry*; Vol.6, Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B. Eds.; VCH Publishers: New York, **1995**, pp. 1-72.
- [6] Warshel, A. *Computer Modeling of Chemical Reactions in Enzyme and Solutions*; Wiley: New York, **1991**.
- [7] Freceer, V.; Miertus, S.; Majekova M. *J. Mol. Structure (Theochem)*, **1991**, 227, 157.
- [8] Némethy, G.; Scheraga, H. A. *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 3401.
- [9] Hermann, R. B. *J. Phys. Chem.*, **1972**, 76, 2754.
- [10] Pullman, B. *Environmental Effects on Molecular Structure and Properties*; Reidel: Dordrecht, **1976**.
- [11] Born, M. *Z. Phys.* **1920**, 1, 45.
- [12] Onsager, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 1486.
- [13] Kirkwood, J. G. *J. Chem. Phys.* **1934**, 2, 351.
- [14] Böttcher, C. J. F. *Theory of Electric Polarization*; Elsevier: Amsterdam, **1973**, Vol. I.
- [15] Lim, C.; Bashford, D.; Karplus, M. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 5610.
- [16] Sharp, K.; Jean-Charles, A.; Honig, B. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 3822.
- [17] Sitkoff, S.; Sharp, K. A.; Honig, B. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 1978.
- [18] Mohan, V.; Davis, M. E.; McCammon, J. A.; Pettitt, B. M. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6428.
- [19] Tannor, D. J.; Marten, B.; Murphy, R.; Friesner, R. A.; Sitkoff, D.; Nicholls, A.; Ringnalda, B.; Goddard, III, W. A.; Honig, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11875.
- [20] Chen, J. L.; Noodleman, L.; Case, D. A.; Bashford, D. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11059.
- [21] Jackson, J. D. *Elektrodynamiczna klasyczna*; PWN: Warszawa, **1982**, Cz. 1.

- [22] Karelson, M. M.; Zerner M. C. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6949.
- [23] Tapia, O.; Goscinski, O. *Mol Phys.* **1975**, 29, 1653.
- [24] Rivail, J.L.; Rinaldi, D. *Chem. Phys.* **1976**, 18, 233.
- [25] Hylton, J.; Christoffersen, R.E.; Hall, G.G. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 24, 501.
- [26] Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8305.
- [27] Liotard, D. A.; Hawkins, G. D.; Lynch, G. C.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Comput. Chem.* **1995**, 16, 422.
- [28] Still, W. C.; Tempczyk, A.; Hawley, R. C.; Hendrickson, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6127.
- [29] Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902.
- [30] (a) Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209. (b) Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 221.
- [31] Giesen, D. J.; Hawkins G.D.; Liotard, D. A.; Cramer C. J.; Truhlar D. G. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 98, 85.
- [32] Klopman, G. *Chem. Phys. Lett.* **1967**, 1, 200.
- [33] Constanciel, R. *Theoret. Chim. Acta*, **1980**, 54, 123.
- [34] Constanciel, R.; Contreras, R. *Theoret. Chim. Acta*, **1984**, 65, 1.
- [35] Constanciel, R. *Theoret. Chim. Acta*, **1986**, 69, 505.
- [36] Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1981**, 55, 117.
- [37] Miertus, S.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1982**, 65, 239.
- [38] Klamt, A.; Schüürmann, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1993**, 2, 799.
- [39] Klamt, A. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 3349.
- [40] Andzelm, J.; Kolmel, C.; Klamt, A. *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 9312.
- [41] Truong, T. N.; Stefanovich, E. V. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 253.
- [42] Barone, V.; Cossi, M. *J. Phys. Chem. A.* **1998**, 102, 1995.
- [43] Allen, M. P.; Tildesley, D.J. *Computer Simulation of Liquids*; Clarendon Press: Oxford, **1987**.
- [44] Gao, J. in *Review in Computational Chemistry*; Vol.7, Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B. Eds.; VCH Publishers: New York, **1996**, pp. 119-185.
- [45] Lesyng, B.; McCammon, J. A. *Wiad. Chem.* **1996**, 50, 563.
- [46] Gao, J.; Xia, X. *Science* **1992**, 258, 631.

- [47] Gao, J.; Luque, F. J.; Orozco, M. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 2975.
- [48] Gao, J. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 537.
- [49] Gao, J.; Pavelites, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1912.
- [50] Gao, J.; Xia, X. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9667.
- [51] Chandler, D.; Andersen, H. C. *J. Chem. Phys.* **1972**, 57, 1930.
- [52] Sen-no, S.; Hirata, F.; Kato, S. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 214, 391.
- [53] Sen-no, S.; Hirata, F.; Kato, S. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 7443.
- [54] Kawata, M.; Sen-no, S.; Kato, S.; Hirata, F. *Chem. Phys.* **1996**, 203, 53.
- [55] Kawata, M.; Sen-no, S.; Kato, S.; Hirata, F. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1111.
- [56] Kinoshita, M.; Okamoto, Y.; Hirata, F. *J. Comput. Chem.* **1997**, 18, 1320.
- [57] de Vries, A. H.; van Duijnen P.; Juffer A. H. *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **1993**, 27, 451.
- [58] Karelson, M.; Zerner, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9405.
- [59] Wong, M. W.; Frisch, M. J.; Wiberg, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 113, 4776.
- [60] Wong, M. W.; Wiberg, K. B.; Frisch, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1645.
- [61] Luo, Y.; Agren, H.; Mikkelsen, K. V. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 275, 145.
- [62] Warshel, A.; Levitt, M. *J. Mol. Biol.* **1976**, 103, 227.
- [63] Russell, S. T.; Warshel, A. *J. Mol. Biol.* **1985**, 185, 389.
- [64] Warshel, A.; Russell, S. T. *Quart. Biophys.* **1984**, 17, 283.
- [65] Luzhkov, V.; Warshel, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4491.
- [66] Luzhkov, V.; Warshel, A. *J. Comput. Chem.* **1992**, 13, 199.
- [67] Lee, F. S.; Chu, Z. T.; Warshel, A. *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 161.
- [68] Lipiński, J.; Bartkowiak, W. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 2159.
- [69] Chełkowski, A. *Fizyka dielektryków*; PWN: Warszawa, **1993**.
- [70] Miller, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8533.
- [71] Kang, Y. K.; Jhon, M. S. *Theoret. Chim. Acta*, **1982**, 61, 41.
- [72] Sokalski, W. A.; Poirier, R. A. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 98, 86.
- [73] Lipiński, J. *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, 34, 423.
- [74] Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 1087.
- [75] Colwell, S. M.; Marshall, A. R.; Amos, R. D.; Handy, N. C. *Chem. Brit.* **1988**, 21, 655.

- [76] Clementi, E.; Cavallone, F.; Scordamaglia, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5531.
- [77] Arnott, S.; Hukins, D. W. L. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1972**, 47, 1504.
- [78] Miller, J. L.; Kollman, P. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 8587.
- [79] Elcock, A. H.; Richards, W. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7930.
- [80] Young, P. E.; Hillier, I. H. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 215, 405.
- [81] Cieplak, P.; Kollman, P.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3734.
- [82] Pranata, J.; Wierschke, S.G.; Jorgensen, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2810.
- [83] Kowski, A. *Fotoluminescencja roztworów*, PWN, Warszawa, **1992**.
- [84] Mac Rae, E. G. *J. Phys. Chem.* **1957**, 61, 562.
- [85] Liptay, W. in *Advances in Quantum Chemistry*; Academic Press: New York, **1965**, pp. 173-197.
- [86] Amos, A.T.; Burrows, B.L. in *Advances in Quantum Chemistry*; Academic Press: New York, **1973**, pp. 289-313.
- [87] Liptay, N. in *Excited States*; Lim, E.C., Ed.; Academic Press: New York, **1974**, pp.129-229.
- [88] Lippert, E. Z. *Elektrochem.* **1957**, 61, 962.
- [89] Suppan, P. *J. Photochem. Photobiol. A* **1990**, 50, 293.
- [90] Rauhut, G.; Clark, T.; Steinke, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9174.
- [91] Rösch, N.; Zerner, M. C. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 5817.
- [92] Bayliss, N. S.; McRae, E. G. *J. Phys. Chem.* **1954**, 58, 1006.
- [93] Gao, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9324.
- [94] DeBolt, S. E.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7515.
- [95] Fox, T.; Rösch, N. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 191, 33.
- [96] Millefiori, S.; Zuccarello, F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1978**, 2, 849.
- [97] Karelson, M. M.; Zerner, M. C. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6949.
- [98] Fox, T.; Rösch, N. *J. Mol. Struct.* **1992**, 276, 279.
- [99] Reichardt, C. *Chem Rev.* **1994**, 94, 2319.
- [100] Liptay, W. *Z. Naturforsch. Part A* **1966**, 21a, 1605.
- [101] Schweig, A.; Reichardt, C. *Z. Naturforsch. Part A* **1966**, 21a, 1373.
- [102] de Alencastro, R. B.; Da Motta Neto, J. D.; Zerner, M. C. *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **1994**, 28, 361.
- [103] Jano, I. *J. Chim. Phys.* **1992**, 89, 1951.

- [104] Streck, C.; Richert, R. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1994**, 98, 619.
- [105] Chemla, D. S; Zyss, J., Eds.; *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*; Academic Press: New York, **1987**; Vol. 1
- [106] Bosshard, Ch., Sutter, K., Prêtre, Ph., Hulliger, J., Flörsheimer, M., Kaatz, P., Günter, P. *Organic Nonlinear Optical Materials*; Overseas Publishers Association: Amsterdam, **1995**.
- [107] Willetts, A.; Rice, J. E.; Burland, D. M.; Shelton, D. P. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 7590.
- [108] Kleinman, D. A. *Phys. Rev.* **1962**, 126, 1977.
- [109] Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 195
- [110] Brédas, J. L.; Adant, C.; Tackx, P.; Persoons, A.; Pierce B. M. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 243.
- [111] Stähelin, M.; Moylan, C. R.; Burland, D. M.; Willetts, A.; Rice, J. E.; Shelton, D. P.; Donley, E. A. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5595.
- [112] Norman, P.; Luo, Y.; Ågren, H. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 9535.
- [113] Cammi, R.; Mennucci B.; Tomasi, J. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 870.
- [114] Levine, B. F.; Bethea, C. G. *Appl. Phys. Lett.* **1974**, 24, 445.
- [115] Levine, B. F.; Bethea, C. G. *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 2666.
- [116] Clays, K.; Persoons. A. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 2980.
- [117] Meredith, G. R. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 92, 165.
- [118] Jameson, C. J.; Fowler, P. W. *J. Chem. Phys.* **1996**, 85, 3432.
- [119] Karna S. P.; Prasad P. N.; Dupuis M. *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 1171.
- [120] Szabo, A. Ostlund, N.S. *Modern Quantum Chemistry*; MacMillan: New York, **1985**, chap. VI.
- [121] Ward, J. F. *Rev. Mod. Phys.* **1965**, 37, 1.
- [122] Orr, B. J.; Ward, J. F. *Mol. Phys.* **1970**, 20, 513.
- [123] McWeeny, R. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*; Academic Press: London **1992**; chap. 11.
- [124] Hurst, G. J. B.; Dupuis, M.; Clementi E. *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 385.

- [125] Chap. 12 [123].
- [126] Sekino, H.; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 976.
- [127] Karna, S. P.; Dupuis M. *J. Comput. Chem.* **1991**, 12, 487.
- [128] Cohen, H. D.; Roothaan, C. C. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, S43.
- [129] André, J.-M.; Barbier, C.; Bodart, V.; Delhalle, J. in *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*; Chemla, D. S.; Zyss, J., Eds.; Academic Press: New York, **1987**; Vol. 2, pp 137-158.
- [130] Bursi, R.; Lankhorst, M.; Feil, D. *J. Comput. Chem.* **1995**, 16, 545.
- [131] Oudar, J. L.; Chemla, D. S. *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664.
- [132] Bartlett, R. J.; Purvis, R. J. *Phys. Rev. A* **1979**, 20, 1313.
- [133] Kurtz, H. A.; Stewart J. J. P.; Dieter, K. M. *J. Comput. Chem.* **1990**, 11, 82.
- [134] Chopra, P.; Carlucci, L.; King, H. F.; Prasad, P. N. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 7120.
- [135] Cardelino, B. H.; Moore, C. E.; Frazier D. O. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 2207.
- [136] Shelton, D. P.; Rice, J. E. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 3.
- [137] Sadlej, J. *Metody obliczeniowe chemii kwantowej*; PWN: Warszawa, **1988**.
- [138] Eaton, D. F. *Science*, **1991**, 253, 281.
- [139] Verbiest, T.; Houbrechts, S.; Kauranen, M.; Clays K.; Persoons, A. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2175.
- [140] Cheng, L.-T.; Tam, W.; Stevenson, S. H.; Meredith, G. R.; Rikken, G.; Marder, S. R. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10631.
- [141] Cheng, L.-T.; Tam, W.; Marder, S. R.; Stiegman, A. E.; Rikken, G.; Spangler, C. W. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10643.
- [142] Oudar, J. L.; Le Person H. *Opt. Commun.* **1975**, 15, 258.
- [143] Atkins, P. W. *Molekularna mechanika kwantowa*; PWN: Warszawa, **1974**.
- [144] Dirk, C. W.; Cheng, L.-T.; Kuzyk, M. G. *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, 43, 27.
- [145] Stähelin, M.; Burland, D. M.; Rice, J. E. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 191, 245.
- [146] Marder, S. R.; Gorman, C. B.; Meyers, F.; Perry, J. W.; Bourhill, G.; Brédas, J. L.; Pierce, B. M. *Science* **1994**, 265, 632.
- [147] Bourhill, G.; Brédas, J. L.; Cheng, L. -T.; Marder, S. R.; Meyers, F.; Perry, J. W.; Tiemann, B. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2619.
- [148] Clays, K.; Hendrickx, E.; Triest, M.; Verbiest, T.; Persoons, A.; Dehu, C.; Brédas, J. L. *Science* **1993**, 262, 1419.

- [149] Levine, B. F.; Bethea, C. G.; Wasserman, E.; Leenders, L. *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 5042.
- [150] Runser, C.; Fort, A.; Barzoukas, M.; Combellas, C., Suba, C.; Thiébault, A.; Graff, R.; Kintzinger, J. P. *Chem. Phys.* **1995**, 193, 309.
- [151] Levine, B. F.; Bethea, C. G. *J. Chem. Phys.* **1976**, 65, 2429.
- [152] Ward J. F.; Miller, C. K. *Phys. Rev. A* **1979**, 19, 826.
- [153] Mikkelsen, K. V.; Luo, Y.; Ågren, H.; Jorgensen, P. *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 9362.
- [154] Mikkelsen, K. V.; Luo, Y.; Ågren, H.; Jorgensen, P. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 8240.
- [155] Yu, J.; Zerner, M. C. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 7487.
- [156] Di Bella, S.; Marks, T. J.; Ratner, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4440.
- [157] Dehu, C.; Meyers, F.; Hendrickx E.; Clays, K.; Persoons, A.; Marder, S. R.; Brédas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10127.
- [158] Luo, Y.; Cesar, A.; Ågren, H. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 252, 389.
- [159] Willetts, A.; Rice, J. E. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 426.
- [160] Cammi, R.; Cossi, M.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 4611.
- [161] Cammi, R.; Cossi, M.; Mennucci, B.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 10556.
- [162] Norman, P.; Luo, Y.; Ågren, H. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 9535.
- [163] Bartkowiak, W.; Lipiński, J. *Comp. Chem.* **1998**, 22, 31.
- [164] Bartkowiak, W.; Lipiński, J. *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1996**, 6, 248.
- [165] Bartkowiak, W.; Lipiński, J. *J. Phys. Chem. A* **1998**, w druku.
- [166] Bartkowiak, W.; Lipiński, J. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 292, 92.
- [167] (a) Bartkowiak, W.; Lipiński, J. *Raport Inst. Chem. Fiz. PWroc.* **1996**. (b) Bartkowiak, W.; Lipiński, J. *Raport Inst. Chem. Fiz. PWroc* **1997**.
- [168] Kanis, D. R.; Marks, T. J.; Ratner, M. A. *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, 43, 61.
- [169] Skrabal, P.; Steiger J.; Zollinger, H. *Helv. Chim. Acta.* **1975**, 58, 800.
- [170] Enzumi, K.; Nakai, H.; Sakata S.; Nishikida, K.; Shiro M.; Kubota, K. *Chem. Lett.* **1974**, 1393.
- [171] Sim, F.; Chin, S.; Dupuis, M.; Rice, J. E. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 1158.

- [172] Morley, J. O.; Pavlides P.; Pugh D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.2* **1989**, 85, 1789.
- [173] Morley, J. O.; Pavlides P.; Pugh D. *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, 43, 7.
- [174] Norman, P.; Luo, Y; Ågren, H. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 9535.
- [175] G. Chen, G.; .Lu, D.; Goddard III, W. A. *J. Phys. Chem.* **1994**, 101, 5860.
- [176] Murray, C.; Davidson, E. R. *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, 43, 755.
- [177] Hamada, T. *Nonlinear Optics* **1996**, 16, 279.
- [178] Puccetti, G.; Ledoux, I.; Zyss, J.; Jutand, A.; Amatore, C. *Chem. Phys.* **1992**, 160, 467.
- [179] Barzoukas, M.; Fort, A.; Klein, G.; Boeglin, A.; Serbutoviez, C.; Oswald, L.; Nicoud, J. F. *Chem. Phys.* **1991**, 153, 457.
- [180] Barzoukas, M.; Fort, A.; Klein, G.; Boeglin, A.; Serbutoviez, C.; Oswald, L.; Nicoud, J. F. *Chem. Phys.* **1992**, 164, 395.
- [181] van Warlee, C. A.; Maarsman, A. W.; Maarsman, A. W.; Flipse, M. C.; Jenneskens, L. W.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1997**, 809.
- [182] Leslie, T. M.; Demartino, R. N.; Choe E. W.; Khanarian, G.; Hass, D.; Nelson, G.; Stamatoff, J. B.; Stuetz, D. E.; Teng, C. -C.; Yoon, Y. N. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, 153, 451.
- [183] Allmann, R. Z. *Kristallogr.* **1969**, 128, 115.
- [184] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T. A.; Petersson, G. A.; Montgomery J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M.W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 94, Revision A.1*; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.

