

Autoreferat

1. Imię i nazwisko

Angelika Baranowska-Łączkowska (nazwisko rodowe: Baranowska)¹

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

2008 – doktor nauk chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika (promotor: prof. dr hab. Andrzej J. Sadlej, tytuł rozprawy: „Problemy metod obliczeniowych w teorii elektromagnetycznych własności molekuł”)

2003 – magister chemii, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika (promotor: prof. dr hab. Andrzej J. Sadlej, tytuł pracy: „Bazy funkcyjne z bezpośrednią zależnością od zaburzenia”)

2001 – licencjat chemii, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika (promotor: prof. dr hab. Andrzej J. Sadlej, tytuł pracy: „Metoda funkcjonałów gęstości”)

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

Od X 2009 – adiunkt w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego²

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki

Cykl publikacji powiązanych tematycznie (w rozumieniu art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311)

a) tytuł osiągnięcia naukowego

„Bazy funkcyjne zaprojektowane do obliczeń właściwości elektrycznych i optycznych cząstek i kompleksów”

¹Zmiana nazwiska nastąpiła z dniem 20.11.2010 (Urząd Stanu Cywilnego w Bydgoszczy).

²Dwukrotny urlop macierzyński w związku z urodzeniem dzieci (09/2012–02/2013 i 11/2015–05/2016).

b) wykaz publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe, o którym mowa w art. 16 ust. 2 ustawy

Wartości wskaźnika *Impact Factor (IF)* zaczerpnięte zostały z *Journal Citation Reports*. Sumaryczny wskaźnik *IF* dla cyklu habilitacyjnego wynosi 28,379.

[H1] Angelika Baranowska, Andrzej J. Sadlej, „Polarized basis sets for accurate calculations of static and dynamic electric properties of molecules”, *J. Comput. Chem.* 31, 552 (2010).

IF₂₀₁₀ 4.050

[H2] Angelika Baranowska, Berta Fernández, Andrzej J. Sadlej, „Importance of electron correlation effects and basis set superposition error in calculations of interaction energies and interaction-induced electric properties in hydrogen-bonded complexes: a model study”, *Theor. Chem. Acc.* 128, 555 (2011).

IF₂₀₁₁ 2.163

[H3] Angelika Baranowska-Łączkowska, Berta Fernández, Robert Zalesny, „New basis sets for the evaluation of interaction-induced electric properties in hydrogen bonded complexes”, *J. Comput. Chem.* 34, 275 (2013).

IF₂₀₁₃ 3.601

[H4] Angelika Baranowska, Silvia Bouzón Capelo, Berta Fernández, „New basis sets for the evaluation of interaction energies: an *ab initio* study of the He–He, Ne–Ne, Ar–Ar, He–Ne, He–Ar and Ne–Ar van der Waals complex internuclear potentials and ro-vibrational spectra”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 13586 (2010).

IF₂₀₁₀ 3.454

[H5] Angelika Baranowska-Łączkowska, Berta Fernández, „Basis sets for the evaluation of van der Waals complex interaction energies: Ne–N₂ intermolecular potential and microwave spectrum”, *J. Comput. Chem.* 35, 199 (2014).

IF₂₀₁₄ 3.589

[H6] Angelika Baranowska-Łączkowska, Krzysztof Z. Łączkowski, Berta Fernández, „Accurate calculation of the intensity dependence of the refractive index using polarized basis sets”, *J. Chem. Phys.* 136, 024302 (2012).

IF₂₀₁₂ 3.164

[H7] Angelika Baranowska-Łączkowska, Krzysztof Z. Łączkowski, „The ORP basis set designed for optical rotation calculations”, *J. Comput. Chem.* 34, 2006 (2013).

IF₂₀₁₃ 3.601

[H8] Angelika Baranowska-Łączkowska, „Efficient polarized basis sets for evaluation of static and dynamic molecular electric properties”, *Int. J. Quantum Chem.* 116, 1084 (2016).

IF₂₀₁₆ 2.920

[H9] Angelika Baranowska-Łączkowska, Berta Fernández, „Small and efficient basis sets for the evaluation of accurate interaction-induced linear and non-linear electric properties in model hydrogen-bonded complexes”, *Mol. Phys.* 113, 3362 (2015).

IF₂₀₁₅ 1.837

c) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wprowadzenie

Badania elektrycznych, magnetycznych i optycznych właściwości układów dostarczają informacji zarówno o naturze otaczających nas obiektów, jak i charakterze ich oddziaływań z otoczeniem. Tematyka ta od szeregu lat pozostaje w centrum zainteresowania uczonych z całego świata i stała się przedmiotem licznych publikacji naukowych. Interesujące nas efekty często trudno jest zmierzyć eksperymentalnie, co sprawia, że teoretyczne metody przewidywania ich wielkości stały się szczególnie cennym narzędziem. Obserwowany na przestrzeni lat intensywny rozwój kwantowo-mechanicznych metod obliczeniowych pozwolił na znaczne powiększenie obszaru fizyki i chemii dostępnego analizom teoretycznym oraz na prowadzenie coraz dokładniejszych badań materii. Wystarczy wspomnieć metody oparte na teorii sprzężonych klasterów, gwarantujące bardzo dużą dokładność wyników, jak również metody oparte na teorii funkcjonału gęstości, pozwalające prowadzić obliczenia rozmaitych właściwości dla układów dużych rozmiarów.

Pomimo niewątpliwych sukcesów metod teoretycznych, nadal duża liczba zagadnień wymyka się dokładnym badaniom kwantowo-mechanicznym. Wśród nich wymienić należy liniowe i nieliniowe właściwości elektryczne, magnetyczne i optyczne, zwłaszcza w przypadku układów o znacznym stopniu złożoności. Wyznaczenie wielkości tego typu, szczególnie nieliniowych, pociąga bowiem za sobą konieczność stosowania dokładnych metod obliczeniowych – niejednokrotnie metod opartych na teorii sprzężonych klasterów – oraz dużych i elastycznych baz funkcyjnych [1]. Tradycyjnie wybieranymi są tu korelacyjnie konsyistentne bazy n -aug-cc-pVXZ autorstwa Dunninga i współpracowników [2–4]. Ich konstrukcja pozwala w sposób systematyczny zbliżyć się do tzw. granicy bazy zupełnej, czyli do najdokładniejszego wyniku na gruncie danej metody, ale ich wadą jest stosunkowo wolna zbieżność do tej wartości. Zagwarantowanie wysokiej jakości wyników oznacza zatem konieczność używania baz Dunninga zawierających bardzo dużą liczbę funkcji. Takie połączenie metody i bazy, ze względu na niekorzystne skalowanie się metod opartych na teorii sprzężonych klasterów z liczbą funkcji obecnych w bazie, prowadzi do niezwykle szybkiego wzrostu wymagań sprzętowych i czasu obliczeń, a w efekcie silnie ogranicza rozmiary układów, które można poddać dokładnym badaniom teoretycznym. Również w przypadku stosunkowo niewielkich układów otrzymanie bardzo dokładnych wyników obliczeń często oznacza bardzo duży koszt obliczeniowy. Jego redukcja, przekładająca się na redukcję czasu obliczeń i oszczędność energii, jest wysoce pożądana.

Alternatywą dla opisanego wyżej podejścia jest użycie metod korzystniej skalujących się z liczbą funkcji bazy, takich jak rachunek zaburzeń Møllera-Plesseta, czy metody oparte na teorii funkcjonału gęstości. Jakkolwiek wadą tych metod jest znacznie mniejsza dokładność, w literaturze istnieją prace potwierdzające przydatność tego podejścia zarówno w przypadku właściwości elektrycznych układów nieoddziałujących, jak i właściwości elektrycznych indukowanych oddziaływaniem w kompleksach molekularnych [5–8]. Nawet jednak w przypadku tych metod użycie bardzo rozbudowanych i elastycznych baz, dających na gruncie danej metody wyniki bliskie granicy bazy zupełnej, staje się niemożliwe w przypadku bardzo dużych układów. Wybierany w praktyce poziom przybliżenia jest więc efektem kompromisu pomiędzy dążeniem do otrzymania możliwie dokładnych wyników, a niezbędną dla przeprowadzenia badań redukcją kosztu obliczeń.

Jednym z rozwiązań przedstawionego problemu są bazy funkcyjne zaprojektowane do obliczeń konkretnego typu właściwości molekularnych. Bazy takie charakteryzują się stosunkowo niewielkimi rozmiarami, przez co nie ograniczają rozmiarów badanych układów tak bardzo, jak duże bazy tradycyjne, a jednocześnie dla tych konkretnych właściwości dają wyniki bliższe granicy bazy zupełnej, niż tradycyjne bazy porównywalnych rozmiarów. Przykładem baz zaprojektowanych do obliczeń właściwości elektrycznych jest rozwijana na przestrzeni lat rodzina baz Pol autorstwa Sadleja i współpracowników, stworzona w oparciu o wnioski płynące z analizy problemu oscylatora harmonicznego umieszczonego w stałym jednorodnym polu elektrycznym [9–11]. Efektywność baz Pol w obliczeniach polaryzowalności została potwierdzona przez liczne prace naukowe i stała się motywacją do generacji kolejnych baz funkcyjnych tego typu. W szczególności, podjęta została próba redukcji rozmiaru baz typu Pol, owocująca stworzeniem niewielkich baz funkcyjnych znanych jako bazy ZPol, przeznaczonych do obliczeń liniowych właściwości elektrycznych cząsteczek [12–15]. Ponadto, poprzez częściowe rozkontraktowanie oryginalnych baz Pol i dodanie do nich dwóch nieskontraktowanych funkcji polaryzacyjnych drugiego rzędu otrzymano bazy określane akronimem HyPol, pozwalające z dużą dokładnością obliczać statyczne nieliniowe właściwości elektryczne testowych cząsteczek nieoddziałujących [16,17].

Problem wolnej zbieżności właściwości elektrycznych i optycznych do granicy bazy zupełnej obserwowany dla baz Dunninga i związana z tym konieczność stosowania w obliczeniach efektów tego typu dużych baz funkcyjnych zainspirowały mnie do poszukiwania nowych baz zaprojektowanych do obliczeń statycznych i dynamicznych liniowych i nieliniowych właściwości elektrycznych, w tym również efektów indukowanych oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Za cel postawiłam sobie otrzymanie baz pozwalających uzyskiwać dokładne wartości właściwości tego typu przy jednoczesnej redukcji kosztu obliczeniowego. Badania te zostały zapoczątkowane pod koniec moich prac nad rozprawą doktorską, a ich rozwój w pierwszym roku po doktoracie był inspirowany cennymi dyskusjami z profesorem Andrzejem J. Sadlejem.

Na cykl habilitacyjny składa się dziewięć prac, w których poruszane są następujące tematy:

- generacja elastycznych baz funkcyjnych określanych akronimem LPol-n ($n=ds, dl, fs$ i fl) oraz zastosowanie ich do opisu właściwości elektrycznych i optycznych cząsteczek, właściwości elektrycznych indukowanych oddziaływaniem w kompleksach zawierających wiązania wodorowe oraz energii oddziaływania kompleksów van der Waalsa [H1–H6]
- generacja baz funkcyjnych typu ORP będących odpowiedzią na problem zależności liniowych pojawiających się w przypadku obliczeń z zastosowaniem baz LPol-n prowadzonych dla dużych układów oraz zastosowanie ich do opisu skręcalności właściwej i właściwości elektrycznych cząsteczek nieoddziałujących, jak również właściwości elektrycznych indukowanych oddziaływaniem w kompleksach zawierających wiązania wodorowe [H7–H9].

Generacja baz LPol-n i ich zastosowanie do opisu właściwości elektrycznych i optycznych cząsteczek, indukowanych oddziaływaniem właściwości elektrycznych kompleksów zawierających wiązania wodorowe oraz energii oddziaływania kompleksów van der Waalsa

Bazy LPol-n i testowe obliczenia statycznych i dynamicznych właściwości elektrycznych cząsteczek

Pomysł baz funkcyjnych określanych akronimem LPol-n (od ang. *Large Polarized basis sets*) [H1] zrodził się jeszcze podczas moich prac nad rozprawą doktorską. Znalazł się w niej opis generacji elastycznej bazy polaryzacyjnej dla wodoru i dla węgla, będącej pierwowzorem baz LPol-n, jak również uzyskane jako ilustracja jakości tej bazy wartości polaryzowalności atomowej wodoru oraz skręcalności właściwej układu modelowego – asymetrycznej cząsteczki metanu. Proponowana w rozprawie baza została otrzymana poprzez dodanie skontraktowanych funkcji polaryzacyjnych do bazy autorstwa van Duijneveltda [18], dodatkowo rozszerzonej o funkcje rozmyte w celu zwiększenia jej elastyczności. W mojej rozprawie doktorskiej jako optymalna dla celów wyznaczenia polaryzowalności atomowej wodoru wskazana została baza postaci [11s6p/4s3p], zaś do obliczeń skręcalności właściwej asymetrycznego metanu baza [11s6p/5s3p] dla wodoru oraz [14s9p9d/6s5p4d] dla węgla, dające wynik bardzo bliski referencyjnemu.

Te wstępne obiecujące wyniki stały się bodźcem do dalszych prac, które podjęłam krótko po uzyskaniu stopnia naukowego doktora, podczas stażu naukowego realizowanego w grupie profesor Berty Fernández. Prace nad generacją nowych baz prowadzone były we współpracy z profesorem Sadlejem i zaowocowały rozwinięciem rodziny baz LPol-n dla wodoru, węgla, azotu, tlenu i fluoru [H1]. Bazy te są przeznaczone do dokładnych obliczeń liniowych i nieliniowych właściwości elektrycznych, w tym właściwości indukowanych oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Zostały otrzymane poprzez dodanie odpowiednio dobranego zestawu funkcji polaryzacyjnych do bazy źródłowej, którą była baza van Duijneveltda [18] rozszerzona o funkcje rozmyte, zwiększające tak ważną w przypadku opisu właściwości elektrycznych elastyczność bazy w rejonach dalekich od jądra atomowego. Generacja funkcji polaryzacyjnych przedstawiona w pracy [H1] wykorzystuje wnioski płynące bezpośrednio z analizy modelu oscylatora harmonicznego w zewnętrznym stałym polu elektrycznym [9], uogólnionego przeze mnie i profesora Sadleja do przypadku pola oscylującego z częstością ω [19]. Poprawny opis układu zaburzonego można uzyskać dodając do bazy źródłowej funkcje polaryzacyjne pierwszego rzędu o wykładnikach orbitalnych identycznych, jak już obecne w bazie funkcje opisujące orbitale walencyjne, przy czym współczynniki kontrakcji dodawanych funkcji polaryzacyjnych $f_{n\pm}^{(1)}$ otrzymuje się ze współczynników kontrakcji $c_{\mu}(\mathbf{0})$ orbitali walencyjnych o wykładnikach α_{μ} poprzez proste skalowanie [19]:

$$f_{n\pm}^{(1)} = \sum_{\mu} c_{\mu}(\mathbf{0}) \alpha_{\mu}^{-n+1 \mp 1/2} G_{\mu, l \pm 1}(\mathbf{r}; \mathbf{R}_{\mu}(\mathbf{0}), \alpha_{\mu}). \quad (1)$$

Funkcje $f_{n-}^{(1)}$ można uznać za już obecne w źródłowej bazie, koncentrując się na dodaniu funkcji $f_{n+}^{(1)}$. Postępowanie to można uogólnić na funkcje polaryzacyjne wyższych rzędów.

Bazy LPol-n zawierają funkcje polaryzacyjne pierwszego (wszystkie bazy LPol-n) i drugiego rzędu (bazy LPol-fs i -fl). W zależności od planowanej elastyczności końcowego zestawu funkcji tworzących bazę LPol-n, uwzględnione zostały funkcje $f_{n+}^{(1)}$ odpowiadające wartościom $n=1-3$ lub $n=1-4$. Funkcje polaryzacyjne drugiego rzędu otrzymano z funkcji pierwszego rzędu

du używając wyrażenia analogicznego do równania (1) i uwzględniając $n=1-2$ lub $n=1-3$. Wykorzystując fakt, że skalowanie opisywane równaniem (1) faworyzuje funkcje o niskich wykładnikach, zredukowano liczbę prymitywnych funkcji Gaussa tworzących funkcje polaryzacyjne pierwszego i drugiego rzędu, odpowiednio, do sześciu i czterech funkcji najsilniej rozmytych. W ten sposób otrzymano bazy funkcyjne:

- LPol-fl – [11s6p4d/5s4p3d] dla wodoru i [14s9p6d4f/7s6p4d3f] dla pozostałych pierwiastków;
- LPol-fs – [11s6p4d/4s3p2d] dla wodoru i [14s9p6d4f/6s5p3d2f] dla pozostałych pierwiastków;
- LPol-dl – [11s6p/5s4p] dla wodoru i [14s9p6d/7s6p4d] dla pozostałych pierwiastków;
- LPol-ds – [11s6p/4s3p] dla wodoru i [14s9p6d/6s5p3d] dla pozostałych pierwiastków.

Spośród wymienionych powyżej baz, baza LPol-ds dla wodoru jest identyczna z bazą proponowaną w rozprawie doktorskiej.

Otrzymane bazy LPol-ds i -dl zostały przetestowane w obliczeniach polaryzowalności atomowych przeprowadzonych w przybliżeniu skończonego pola metodą ROHF, dając wyniki w pełni akceptowalne z punktu widzenia planowanych zastosowań tych baz w obliczeniach właściwości molekularnych. Różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi w nowych bazach a wysokiej jakości wartościami referencyjnymi Stiehlera i Hinze [20] osiągają maksymalnie wartość około 1%. Następnie, bazy LPol-n poddano testom molekularnym, obliczając w przybliżeniu skończonego pola moment dipolowy, polaryzowalność elektryczną oraz pierwszą i drugą hiperpolaryzowalność elektryczną układów testowych. Badanymi układami były cząsteczki fluorowodoru, tlenku węgla (II) i cyjanowodoru, a w przypadku polaryzowalności i drugiej hiperpolaryzowalności – również azotu. Obliczenia przeprowadzono na poziomie przybliżeń HF SCF, MP2, CCSD i CCSD(T), a wyniki porównano z dokładnymi wartościami referencyjnymi autorstwa Kobusa [21] i Maroulisa [22–24].

Zgodność otrzymanych w bazach LPol-n wartości momentu dipolowego badanych układów z danymi referencyjnymi jest bardzo wysoka na wszystkich czterech przetestowanych poziomach przybliżenia. W przypadku cząsteczek HF i HCN wartości momentu dipolowego otrzymane na określonym poziomie przybliżenia przy użyciu czterech baz LPol-n okazały się różnić między sobą o mniej niż 1%. Pozwala to polecić do obliczeń tej wielkości już bazę LPol-ds. W przypadku cząsteczki CO błąd procentowy jest znacznie większy.

Podobną sytuację obserwuje się w przypadku polaryzowalności elektrycznej – różnice pomiędzy wynikami otrzymanymi na danym poziomie teorii przy użyciu czterech różnych baz LPol-n są znacząco mniejsze od 1% dla składowej osiowej, α_{zz} i rzędu 1% dla składowej xx , a zgodność z danymi referencyjnymi jest bardzo duża. Do regularnych obliczeń stałej polaryzowalności elektrycznej cząsteczek można polecić najmniejszą bazę z rodziny LPol-n, czyli bazę LPol-ds.

Wymagania odnośnie jakości bazy funkcyjnej rosną znacząco przy przejściu od obliczeń liniowych właściwości elektrycznych do obliczeń właściwości nieliniowych. Poprawny opis tych ostatnich wymaga obecności w bazie funkcji odpowiadających wyższym wartościom pobocznej liczby kwantowej. Oczekiwano w związku z tym, że dokładne obliczenia hiperpolaryzowalności elektrycznych będą wymagały użycia baz LPol-fs lub -fl, zaś zastosowanie baz LPol-ds i -dl, zawierających tylko funkcje polaryzacyjne pierwszego rzędu, będzie powodowało większe pogorszenie jakości wyników w stosunku do danych referencyjnych. Otrzymane

w pracy [H1] wartości składowych pierwszej i drugiej hiperpolaryzowalności potwierdziły tę tezę – bazy LPol-ds i -dl dały wyniki zbliżone do danych referencyjnych tylko w przypadku składowych osiowych. Dokładne określenie wartości pozostałych składowych wymagało natomiast użycia zawierających funkcje polaryzacyjne pierwszego i drugiego rzędu baz LPol-fs i -fl.

Kolejnym testem nowych baz polaryzacyjnych przedstawionym w pracy [H1] było określenie jakości wyników otrzymywanych w bazach LPol-n w przypadku dynamicznych polaryzowalności i pierwszych hiperpolaryzowalności cząsteczek testowych. Obliczenia zostały przeprowadzone na gruncie teorii odpowiedzi, w przybliżeniu CCSD. Układami testowymi były ponownie HF, CO i (w przypadku polaryzowalności) N₂, zaś dokładne dane referencyjne zaczerpnięto z prac Pecul i Rizzo [25,26]. Już bazy LPol-ds i -dl pozwoliły otrzymać akceptowalne przybliżenie wartości dynamicznej średniej polaryzowalności elektrycznej i anizotropii polaryzowalności. Dodanie funkcji drugiego rzędu poprawiło zgodność z danymi referencyjnymi w przypadku tej ostatniej wielkości, ale jednocześnie nieco pogorszyło w przypadku średniej polaryzowalności. Wartości średniej polaryzowalności najbliższe referencyjnym uzyskano przeciętnie przy użyciu bazy LPol-dl, natomiast anizotropii polaryzowalności – przy użyciu bazy LPol-fs. Bazy LPol-n dały również akceptowalne wartości pierwszej hiperpolaryzowalności dynamicznej, przy czym składową osiową można z dość dużą dokładnością wyznaczyć już stosując bazy LPol-n zawierające wyłącznie funkcje polaryzacyjne pierwszego rzędu, natomiast poprawny opis pozostałych składowych wymaga obecności w bazie również funkcji polaryzacyjnych drugiego rzędu.

Wyniki obliczeń testowych przedstawionych w pracy [H1] pozwalają wnioskować, że bazy LPol-n są atrakcyjną alternatywą dla dużych baz funkcyjnych tradycyjnie stosowanych w obliczeniach właściwości elektrycznych cząsteczek. Naturalną kontynuacją tego studium – obok znacznie dokładniejszego wyznaczenia granic stosowalności baz LPol-n w obliczeniach polaryzowalności elektrycznych i pierwszych hiperpolaryzowalności elektrycznych cząsteczek nieoddziałujących [27,28] – stały się badania możliwości zastosowania baz LPol-n w dokładnych obliczeniach właściwości elektrycznych indukowanych oddziaływaniem w kompleksach zawierających wiązania wodorowe [H2,H3], energii oddziaływania kompleksów van der Waalsa [H4,H5], czy wreszcie parametrów molekularnych wchodzących w skład wyrażeń na dwójłomności indukowane optycznie [H6].

Zastosowanie baz LPol-n w obliczeniach indukowanych oddziaływaniem właściwości elektrycznych kompleksów zawierających wiązania wodorowe

Kompleksy zawierające wiązania wodorowe stały się przedmiotem licznych badań teoretycznych i eksperymentalnych z uwagi na niezwykle ważną rolę, jaką układy tego typu odgrywają w przebiegu reakcji chemicznych oraz w układach biologicznych. Energię oddziaływania kompleksów zawierających wiązania wodorowe można wyznaczać stosując różne przybliżenia. Jedną ze stosowanych metod jest metoda supermolekularna [1], w której energia oddziaływania kompleksu AB , ΔE_{AB} , obliczana jest jako różnica pomiędzy energią kompleksu, E_{AB} , i energiami jego składowych, E_A i E_B :

$$\Delta E_{AB} = E_{AB} - E_A - E_B. \quad (2)$$

Powyższe wyrażenie można uogólnić na przypadek indukowanych oddziaływaniem właściwości elektrycznych kompleksu AB zastępując symbol E symbolem P , oznaczającym interesującą nas właściwość elektryczną. Dla kompleksów składających się z N podukładów

wyrażenie na indukowane oddziaływaniem właściwości elektryczne przyjmuje postać:

$$\Delta P_{AB\dots N} = P_{AB\dots N} - \sum_{i=A}^N P_i, \quad (3)$$

gdzie P_i oznacza właściwość elektryczną P podukładu i .

Pierwszą pracą ukazującą możliwość zastosowania baz LPol-n w dokładnych obliczeniach indukowanych oddziaływaniem właściwości elektrycznych kompleksów zawierających wiązania wodorowe była praca [29]. Badano w niej składowe osiowe indukowanych właściwości elektrycznych liniowych kompleksów formaldehyd–fluorowodor: momentu dipolowego, polaryzowalności i pierwszej hiperpolaryzowalności elektrycznej. Obliczenia przeprowadzone w rosnących rozmiarów bazach Dunninga, bazach aug-pc-n Jensen’a i bazach LPol-n dla kompleksów HCHO–HF i HCHO–(HF)₂ pokazały, że otrzymywane w bazach LPol-ds i LPol-dl wartości składowych osiowych indukowanych właściwości elektrycznych są zbliżone do wartości otrzymywanych w znacznie większej bazie aug-cc-pVQZ [29]. Prace [H2,H3] przedstawiają szczegółowe badania wydajności baz LPol-n w obliczeniach indukowanych właściwości elektrycznych kompleksów zawierających wiązania wodorowe, obejmując również pozaosiowe składowe indukowanych liniowych i nieliniowych właściwości elektrycznych i indukowaną drugą hiperpolaryzowalność.

Jako układy modelowe wybrane zostały liniowe kompleksy cyjanowodoru (HCN)_n (n=2–4) [H2] oraz liniowe kompleksy CO–(HF)_n i N₂–(HF)_n (n=1–9) [H3]. Celem badań prezentowanych w pracy [H2] było z jednej strony określenie jakości wyników otrzymywanych w poszczególnych bazach LPol-n w obliczeniach energii oddziaływania oraz indukowanych właściwości elektrycznych kompleksów cyjanowodoru do drugiej hiperpolaryzowalności włącznie, z drugiej zaś zbadanie rozmiarów błędu superpozycji bazy oraz błędu związanego z odwołaniem się do niższego poziomu teorii. W pracy tej po raz pierwszy zastosowano bazy LPol-n w obliczeniach indukowanej drugiej hiperpolaryzowalności oraz składowych pozaosiowych indukowanych właściwości elektrycznych. Obliczenia zostały przeprowadzone przy użyciu czterech baz LPol-n w przybliżeniach HF SCF, MP2, CCSD i CCSD(T), z uwzględnieniem i bez uwzględnienia poprawki na błąd superpozycji bazy. Ze względu na wysoki koszt obliczeń właściwości nieliniowych, zastosowane zostało przybliżenie skończonego pola.

Analiza wyników ujawniła, że na poziomie przybliżenia CCSD(T) wszystkie cztery bazy LPol-n dają bardzo zbliżone wartości indukowanego momentu dipolowego (różnice rzędu 0,5%) polaryzowalności i składowych osiowych pierwszej hiperpolaryzowalności (różnice do 1%) oraz składowych osiowych drugiej hiperpolaryzowalności (różnice do 5%). W przypadku pozostałych składowych hiperpolaryzowalności wymagania odnośnie jakości bazy okazały się być wyższe – aby zbliżyć się do wyników otrzymywanych w największej bazie LPol-n, należało użyć bazy LPol-fs. Energia oddziaływania obliczona przy użyciu baz LPol-ds i -dl różniła się od uzyskanej w bazach LPol-fs i -fl o około 3%, przy czym to właśnie bazy LPol-fs i -fl dały wartości energii oddziaływania bliższe dostępnym danym literaturowym uzyskanym dla dimeru w przybliżeniu CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.

Przyjmując za referencyjne wartości uzyskane w przybliżeniu CCSD(T)/LPol-fl można stwierdzić, że przybliżenie MP2/LPol-fl przeszacowuje wartości energii oddziaływania badanych układów, jednocześnie nie doszacowując wartości indukowanych właściwości elektrycznych. Różnice wyników uzyskiwanych w tych dwóch przybliżeniach są na poziomie 2,5% dla indukowanego momentu dipolowego, 4% dla energii oddziaływania i składowej osiowej indukowanej polaryzowalności oraz 3% i 5% dla składowej osiowej, odpowiednio, indukowanej pierwszej i indukowanej drugiej hiperpolaryzowalności. Chcąc uzyskać dokładne wartości

energii oddziaływania i indukowanych właściwości elektrycznych należy zatem odwołać się do wyższego poziomu teorii, niż metoda MP2. Dużo bardziej optymistyczne wnioski można natomiast wysnuć w odniesieniu do konieczności uwzględniania poprawki na błąd superpozycji bazy. Podczas, gdy uwzględnianie jej jest konieczne w obliczeniach energii oddziaływania (wartości jej nie uwzględniające przeszacowują energię oddziaływania o ponad 20%), w obliczeniach indukowanych właściwości elektrycznych prowadzonych w bazach LPol-n można ją zaniedbać. Jej wielkość w przypadku właściwości indukowanych obliczonych w przybliżeniu CCSD(T)/LPol-fl utrzymuje się znacznie poniżej 1%, podobną sytuację obserwuje się w przypadku pozostałych baz funkcyjnych oraz wszystkich zastosowanych metod obliczeniowych.

Dalsze badania jakości wyników uzyskiwanych w bazach LPol-n w przypadku właściwości elektrycznych indukowanych oddziaływaniami międzycząsteczkowymi stały się przedmiotem pracy [H3]. Analizowanymi wielkościami były indukowany moment dipolowy, indukowana polaryzowalność i pierwsza hiperpolaryzowalność liniowych kompleksów CO-(HF)_n i N₂-(HF)_n (n=1-9). Podobnie, jak w przypadku pracy [H2], obliczane były również składowe pozaosiowe badanych właściwości. Jako uzupełnienie badań, oszacowane zostały efekty kooperatywne i wkłady dwu- i wielociałowe [30] do analizowanych w pracy właściwości indukowanych. Obliczenia przeprowadzono w przybliżeniach HF SCF, MP2, CCSD i CCSD(T). W celu redukcji nakładów obliczeniowych ponownie zastosowane zostało przybliżenie skończonego pola.

Efekty kooperatywne $P_{A\dots(HF)_n}^{coop}$ oszacowano dla wiązania wodorowego utworzonego pomiędzy cząsteczką CO lub N₂ a pierwszą cząsteczką łańcucha (HF)_n:

$$P_{A\dots(HF)_n}^{coop} = \Delta P_{A\dots(HF)_n} - \Delta P_{A-HF}, \quad (4)$$

gdzie A=CO, N₂, symbol ΔP_{A-HF} oznacza indukowaną oddziaływaniem właściwość elektryczną P kompleksu A-HF, a $\Delta P_{A\dots(HF)_n}$ jest różnicą między właściwością P kompleksu a sumą właściwości P cząsteczki A i łańcucha (HF)_n:

$$\Delta P_{A\dots(HF)_n} = P_{A-(HF)_n} - P_A - P_{(HF)_n}. \quad (5)$$

Wkłady dwuciałowe do badanych indukowanych właściwości elektrycznych obliczono jako:

$$\Delta P^{(2)} = \sum_{\alpha>\beta}^N \Delta P_{\alpha\beta}, \quad (6)$$

przy czym $\Delta P_{\alpha\beta}$ jest zdefiniowane równaniem (3), a sumowanie przebiega po wszystkich monomerach tworzących kompleks. Różnica pomiędzy indukowaną oddziaływaniem właściwością elektryczną kompleksu A-(HF)_n, obliczoną zgodnie z definicją (3), a wkładami dwuciałowymi określa wielkość wkładów wielociałowych do danej właściwości elektrycznej, $\Delta P^{(M)}$:

$$\Delta P^{(M)} = \Delta P_{A-(HF)_n} - \Delta P^{(2)}. \quad (7)$$

Pierwszym etapem badań stało się określenie jakości wyników uzyskiwanych w przypadku liniowych i nieliniowych właściwości elektrycznych w bazach LPol-n dla kompleksów złożonych z dwóch i trzech oddziałujących podukładów. Dane referencyjne dla celów porównania otrzymano na drodze obliczeń prowadzonych w rosnących rozmiarów bazach (d-)aug-cc-pVXZ

Dunninga (X=D, T). Celem tej części badań było wyłonienie optymalnej bazy do przeprowadzenia regularnych obliczeń dla większych układów, pozwalającej na maksymalną redukcję kosztu obliczeń przy zachowaniu możliwie wysokiej zgodności wyników z danymi referencyjnymi. W rezultacie przeprowadzonego studium, jako najlepszą bazę dla celów regularnych obliczeń indukowanych oddziaływaniem liniowych i nieliniowych właściwości elektrycznych pozostałych badanych układów wskazano bazę LPol-ds, która pomimo niewielkich rozmiarów okazała się dawać na poziomie przybliżenia CCSD(T) wartości bliskie referencyjnym, w wielu przypadkach konkurując pod tym względem z większych rozmiarów bazami LPol-dl, -fs, -fl i bazą aug-cc-pVTZ. Porównanie wartości otrzymanych w bazach LPol-n z danymi referencyjnymi otrzymanymi w bazie d-aug-cc-pVTZ Dunninga pozwala potwierdzić wysoką jakość wyników uzyskiwanych w każdej z baz LPol-n.

W kolejnym etapie, przy użyciu bazy LPol-ds przeprowadzone zostały obliczenia indukowanych oddziaływaniem właściwości elektrycznych w przybliżeniach HF SCF, MP2, CCSD i CCSD(T) dla kompleksów zawierających do siedmiu cząsteczek fluorowodoru oraz w przybliżeniach HF SCF i MP2 dla pozostałych kompleksów. W celu dalszego określenia jakości otrzymywanych wyników, dla części układów przeprowadzono także obliczenia badanych właściwości stosując bazy LPol-dl (dla układów liczących do sześciu oddziałujących jednostek) oraz LPol-fs i -fl (dla układu złożonego z czterech oddziałujących jednostek). Według mojej najlepszej wiedzy jest to pierwsza praca badająca na poziomie przybliżenia CCSD(T) indukowane liniowe i nieliniowe właściwości elektryczne kompleksów zawierających aż osiem podukładów oddziałujących poprzez wiązania wodorowe. Jednocześnie, dzięki zastosowaniu w obliczeniach baz polaryzacyjnych LPol-n można przewidywać, że otrzymane dla rozważanych tu układów modelowych wartości są we wszystkich przypadkach stosunkowo bliskie granicy bazy zupełnej.

Różnice wartości otrzymanych na poziomie przybliżenia CCSD(T) w bazie LPol-ds oraz w większych bazach LPol-n nie przekroczyły 0,005 j.at. dla indukowanego momentu dipolowego, 0,06 j.at. dla składowych indukowanej polaryzowalności oraz 1,4 j.at. dla składowych indukowanej pierwszej hiperpolaryzowalności. Zgodność wyników uzyskanych przy użyciu bazy LPol-ds z otrzymanymi w większych bazach LPol-n jest nieco większa w przypadku składowych osiowych niż pozaosiowych. Porównanie wartości CCSD(T) otrzymanych w bazach LPol-ds i LPol-dl dla układów zawierających cztery i pięć cząsteczek fluorowodoru ukazało, że różnice między nimi są w większości przypadków zanedbywalnie małe. Wyjątkiem była składowa osiowa indukowanej pierwszej hiperpolaryzowalności kompleksów $\text{CO}-(\text{HF})_n$, przy czym nawet tu różnice nie przekroczyły 1,1 j.at. Użycie bazy LPol-ds umożliwia zatem istotną redukcję kosztu obliczeń przy zachowaniu dużej dokładności uzyskiwanych wyników.

Zgodność wyników otrzymanych w przybliżeniach MP2 i CCSD(T) w bazie LPol-ds jest w przypadku indukowanego momentu dipolowego bardzo duża – różnice są w ogólności zanedbywalnie małe, przekraczając 1% tylko w przypadku najmniejszych kompleksów. Indukowane polaryzowalności obliczane w przybliżeniu MP2 są już znacznie mniej zgodne z wartościami CCSD(T), różnice sięgają tu od 2–2,5% do nawet 4–6%. Dalsze pogorszenie dokładności wyników obserwuje się w przypadku indukowanej hiperpolaryzowalności, której wartości otrzymane w przybliżeniu MP2 różnią się od obliczonych metodą CCSD(T) o 6–7% w przypadku kompleksów z cząsteczką azotu i 7–13% dla kompleksów z tlenkiem węgla. Obserwacje te potwierdzają, że dokładne określenie indukowanych właściwości elektrycznych, szczególnie nieliniowych, pociąga za sobą konieczność odwoływania się do poziomu przybliżenia wyższego niż rachunek zaburzeń Møllera-Plesseta drugiego rzędu. W tym miejscu warto podkreślić, że stosunkowo niewielkie rozmiary bazy LPol-ds umożliwiają prowadzenie

dokładnych obliczeń w kosztownych przybliżeniach CCSD i CCSD(T) również w przypadku dużych układów, jak w omawianej pracy. Pewnym optymizmem napawa ponadto fakt, że jakkolwiek różnice pomiędzy wartościami otrzymywanymi w przybliżeniach MP2 i CCSD(T) rosną ze wzrostem długości łańcucha, to jednocześnie odpowiadające im błędy procentowe wydają się stabilizować. Największe wartości błędów procentowych odpowiadają w ogólności najkrótszym łańcuchom.

Analiza wielkości wkładów dwu- i wielociałowych do badanych właściwości indukowanych oddziaływaniem wskazuje, że wkłady wielociałowe są znaczące w przypadku wszystkich właściwości i rosną ze wzrostem rozmiarów łańcucha. Dla największych zbadanych kompleksów wkłady wielociałowe stanowią w przybliżeniu 13% całkowitego indukowanego momentu dipolowego, 18% całkowitej indukowanej polaryzowalności i 60% całkowitej indukowanej pierwszej hiperpolaryzowalności. Badania efektów kooperatywnych przeprowadzone dla wiązania utworzonego pomiędzy cząsteczką CO lub N₂ i pierwszą cząsteczką łańcucha fluorowodoru pokazały, że najsilniejszy wzrost indukowanych właściwości elektrycznych obserwuje się w przypadku dodania drugiej cząsteczki HF (wzrost w stosunku do dimeru o około 40% dla indukowanego momentu dipolowego i indukowanej polaryzowalności oraz około 60% dla indukowanej pierwszej hiperpolaryzowalności). Trzecia cząsteczka HF powoduje dalszy wzrost (w stosunku do dimeru) o około 15% dla indukowanego momentu dipolowego i indukowanej polaryzowalności oraz 25-30% dla indukowanej pierwszej hiperpolaryzowalności, czwarta – wzrost odpowiednio o 7% i 16%. Dalsze wydłużanie łańcucha nie powoduje już tak dużego wzrostu efektów indukowanych, a przy ośmiu cząsteczkach HF efekty kooperatywne wydają się ulegać wysyceniu.

Prace [H2,H3] pokazały, że stosowanie baz LPol-n w badaniach właściwości elektrycznych indukowanych oddziaływaniem w kompleksach zawierających wiązania wodorowe jest nie tylko w pełni uzasadnione, ale pozwala na istotną redukcję nakładów obliczeniowych przy zachowaniu dużej dokładności wyników, co w efekcie pozwoliło po raz pierwszy wyznaczyć metodą CCSD(T) indukowane oddziaływaniem właściwości elektryczne w kompleksach zawierających aż osiem jednostek oddziałujących poprzez wiązania wodorowe. Indukowane właściwości elektryczne w przypadku kompleksów liczących kilka monomerów są bowiem raczej wyznaczone w przybliżeniu MP2, a jeśli w przybliżeniu CCSD(T), to dla krótszych łańcuchów i w bazach funkcyjnych dających wyniki wciąż dość dalekie od granicy bazy zupełnej [8].

Zastosowanie baz typu LPol-n w obliczeniach energii oddziaływania kompleksów van der Waalsa

Teoretyczne i eksperymentalne studia prowadzone dla kompleksów van der Waalsa są cennym źródłem informacji o naturze oddziaływań międzycząsteczkowych [1]. Na przestrzeni lat wiele uwagi poświęcono przewidywaniu parametrów widm oscylacyjno-rotacyjnych kompleksów van der Waalsa przy użyciu metod *ab initio*, przy czym jakość otrzymywanych wyników okazała się silnie zależeć od jakości używanej do tego celu powierzchni energii oddziaływania badanych układów. W pracach [H4,H5] bazy typu LPol-n zostały zastosowane w prowadzonych na gruncie metody supermolekularnej obliczeniach energii oddziaływania przykładowych kompleksów van der Waalsa, a uzyskane powierzchnie energii oddziaływania wykorzystano do wyznaczenia parametrów widm oscylacyjno-rotacyjnych badanych układów.

W metodzie supermolekularnej małą wartość energii oddziaływania kompleksu van der Waalsa oblicza się jako różnicę pomiędzy wielkościami kilka rzędów od niej większymi: ener-

gią kompleksu i energiami jego składowych. Konieczne staje się zatem stosowanie możliwie dokładnych metod ich wyznaczenia. Często stosowaną jest tu metoda CCSD(T), skalująca się z liczbą funkcji bazy N jak N^7 , a bazami funkcyjnymi – duże i rozmyte bazy n -aug-cc-pVXZ autorstwa Dunninga. W celu poprawy jakości opisu oddziaływania stosuje się tradycyjnie funkcje typu *midbond*, umieszczane w połowie odległości między środkami ciężkości oddziałujących podukładów, co dodatkowo zwiększa całkowity rozmiar bazy funkcyjnej. Takie połączenie metody obliczeniowej i dużej bazy funkcyjnej prowadzi do szybkiego wzrostu kosztu obliczeń, który z kolei istotnie ogranicza rozmiary badanych układów. Podkreślić należy, że w zależności od poziomu złożoności badanego kompleksu, badania powierzchni energii oddziaływania mogą oznaczać konieczność wyznaczenia wartości tej energii w dziesiątkach, a nawet setkach punktów *ab initio*. Dodatkowy wzrost nakładów obliczeniowych wynika z konieczności uwzględniania w obliczeniach poprawki na błąd superpozycji bazy.

Redukcję kosztu obliczeniowego przy zachowaniu dużej dokładności uzyskiwanych wyników można próbować osiągnąć poprzez zastosowanie bazy funkcyjnej mniejszych rozmiarów, gwarantującej jednocześnie możliwie dokładny opis zagadnienia. Energia oddziaływania jest wielkością związaną z właściwościami oddziałujących podukładów: momentami multipolowymi i polaryzowalnościami, i jest wrażliwa na jakość opisu obszarów dalekich od jądra atomowego [1]. Bazy polaryzacyjne typu LPol- n , zaprojektowane do obliczeń liniowych i nieliniowych właściwości elektrycznych i zawierające funkcje silnie rozmyte, stają się zatem dobrym kandydatem do obliczeń tej wielkości. W ramach pracy [H4] zaproponowane zostały bazy polaryzacyjne dla helu, neonu i argonu, otrzymane na drodze bardzo podobnej, jak opisane wyżej bazy LPol- n . Bazą źródłową dla helu była baza [10s] van Duijneveldta [18], dla neonu baza [18s13p] Partridge’a [31], zaś dla argonu baza [20s15p] Partridge’a [32]. W celu poprawy opisu obszarów dalekich od jądra atomowego, do baz źródłowych dodano funkcje rozmyte typu s (dla wszystkich pierwiastków) i typu p (dla neonu i argonu). W ten sposób otrzymano bazy [11s] dla helu, [19s14p] dla neonu i [21s16p] dla argonu, które następnie skonstruktowano do postaci, odpowiednio, [11s/5s], [19s14p/7s6p] i [21s16p/8s7p]. W celu zagwarantowania dużej elastyczności bazy, pozostawiono nieskontraktowane cztery najsilniej rozmyte funkcje typu s helu oraz po pięć najsilniej rozmytych funkcji typu s i typu p neonu i argonu. Do tak przygotowanego zestawu funkcji dodano funkcje polaryzacyjne pierwszego i drugiego rzędu, korzystając z modelu stosowanego w pracy [H1]. W związku ze skalowaniem silnie faworyzującym funkcje rozmyte, funkcje polaryzacyjne pierwszego rzędu dla helu, neonu i argonu generowane były, odpowiednio, przy użyciu sześciu, ośmiu i dziesięciu funkcji prymitywnych o najniższych wartościach wykładników orbitalnych. W przypadku funkcji drugiego rzędu te liczby uległy dalszej redukcji, odpowiednio do czterech, pięciu i siedmiu. Wreszcie, w celu zagwarantowania dużej elastyczności ostatecznej bazy, funkcje prymitywne o najniższych wartościach wykładników (trzy typu p i dwie typu d dla helu, cztery typu d i trzy typu f dla neonu i argonu) pozostawiono nieskontraktowane. W ten sposób powstała baza postaci [11s6p4d/5s4p3d] dla helu, [19s14p8d5f/7s6p5d4f] dla neonu i [21s16p10d7f/8s7p6d4f] dla argonu, określana akronimem MLPol-fl. Poprzez systematyczną redukcję rozmiaru bazy MLPol-fl otrzymane zostały również bazy MLPol-ds ([11s6p/4s3p] dla helu, [19s14p8d/6s5p4d] dla neonu, [21s16p10d/7s6p5d] dla argonu), MLPol-dl ([11s6p/5s4p] dla helu, [19s14p8d/7s6p5d] dla neonu, [21s16p10d/8s7p6d] dla argonu) oraz MLPol-fs ([11s6p4d/4s3p2d] dla helu, [19s14p8d5f/6s5p4d3f] dla neonu, [21s16p10d7f/7s6p5d3f] dla argonu). Bazy MLPol-ds i -dl zostały przetestowane w obliczeniach energii stanu podstawowego i polaryzowalności atomowej helu, neonu i argonu, a jakość otrzymanych wyników wskazuje na możliwość wykorzystania tych baz w dokładnych obliczeniach molekularnych.

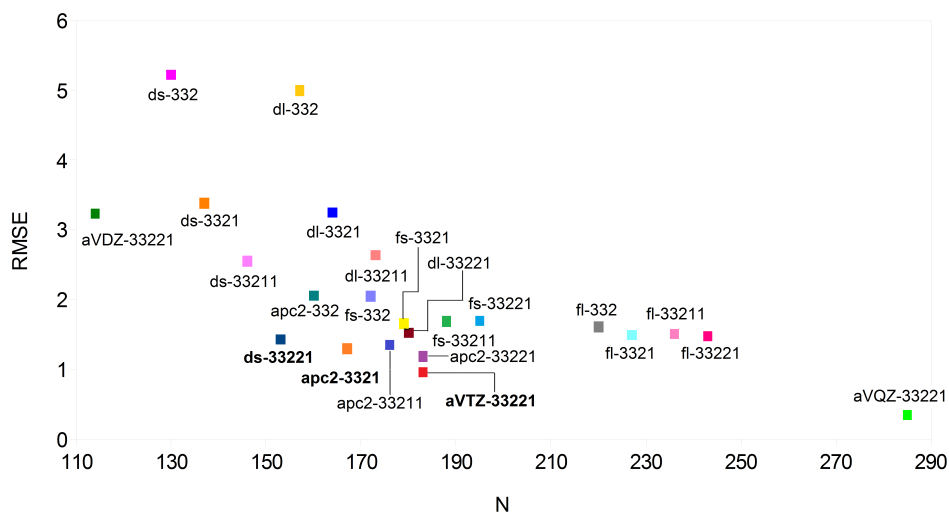
larnych.

Bazy MLPol-n zostały następnie wykorzystane w obliczeniach energii oddziaływania dwuatomowych kompleksów gazów szlachetnych: He–He, He–Ne, He–Ar, Ne–Ne, Ne–Ar i Ar–Ar. Na przestrzeni lat kompleksom tym poświęcono szereg prac eksperymentalnych i teoretycznych, między innymi prace [33–41], co czyni je idealnymi układami testowymi. Celem pracy [H4] stała się maksymalna redukcja rozmiaru bazy funkcyjnej nie powodująca dużego wzrostu wartości pierwiastka błędu średniokwadratowego obliczonego w stosunku do wartości referencyjnych. Obliczenia przeprowadzono w przybliżeniu CCSD(T) dla trzynastu różnych odległości międzyatomowych dla każdego z badanych kompleksów. Jako dane referencyjne przyjęto wartości CCSD(T) otrzymane w bazie d-aug-cc-pV5Z rozszerzonej o zestaw funkcji typu *midbond* postaci 3s3p2d2f1g [37]. W obliczeniach wykorzystano również bazę aug-pc-2 Jensena [42], ponieważ przy swoich umiarkowanych rozmiarach daje ona obiecujące wartości właściwości indukowanych oddziaływaniami w kompleksach zawierających wiązania wodorowe [29]. W celu poprawy opisu, bazy MLPol-n i aug-pc-2 zostały rozszerzone o różne zestawy funkcji typu *midbond*: 3s3p2d2f1g [37], 3s3p2d1f1g [35] oraz kilka zestawów uzyskanych poprzez redukcję rozmiarów tego ostatniego. Na podstawie otrzymanych wyników, dla każdego z badanych układów wskazano optymalne z punktu widzenia stosunku jakości wyników do kosztu obliczeń bazy MLPol-n-*midbond* i aug-pc-2-*midbond*, konkurencyjne dla używanych tradycyjnie w obliczeniach energii oddziaływania baz Dunninga o porównywalnych rozmiarach. Na przykład, dla dimeru neonu baza d-aug-cc-pVTZ-3s3p2d2f1g prowadzi do pierwiastka błędu średniokwadratowego obliczonego względem danych referencyjnych równego $0,66 \text{ cm}^{-1}$, podczas gdy licząca po kontrakcji tylko jedną funkcję bazową więcej baza MLPol-fl-3s2p1d pozwala na redukcję tej wartości do zaledwie $0,25 \text{ cm}^{-1}$.

Krzywa energii oddziaływania została otrzymana dla każdego z badanych kompleksów przy użyciu dwóch wskazanych w pracy optymalnych baz oraz referencyjnej bazy d-aug-cc-pV5Z-3s3p2d2f1g poprzez przeprowadzenie obliczeń w przybliżeniu CCSD(T) dla 60 różnych odległości międzyatomowych, a następnie dopasowanie parametrów dostępnych w literaturze funkcji analitycznych [40,43,44] do uzyskanych w ten sposób punktów *ab initio*. Otrzymane krzywe energii oddziaływania zostały następnie wykorzystane do oszacowania parametrów widm oscylacyjno-rotacyjnych badanych układów.

Porównanie wyników teoretycznych z danymi doświadczalnymi dostępnymi dla badanych układów prowadzi do wniosku, że obliczenia oszacowują oddziaływania w obrębie tych kompleksów jako słabsze niż wskazuje eksperyment: odległości równowagowe są w ogólnym przypadku zawyżone, a energia oddziaływania odpowiadająca minimum na krzywej – niedoszacowana. Dla dimeru helu najlepszą zgodność z danymi empirycznymi oraz ekstrapolowanymi wartościami FCI [41] uzyskano w przypadku bazy MLPol-ds-3s3p2d1f. W przypadku dimeru neonu, wszystkie trzy użyte bazy dały bardzo bliskie sobie wyniki, przy czym zgodność z doświadczalną wartością energii oddziaływania okazała się nieco większa w przypadku bazy aug-pc-2-3s3p2d niż pozostałych dwóch baz. Energia oddziaływania obliczona dla dimeru argonu w bazach MLPol-fl-3s3p2d1f i aug-pc-2-3s3p2d1f1g jest bliższa wartości eksperymentalnej niż otrzymana w bazie d-aug-cc-pV5Z-3s3p2d2f1g. Dla kompleksu He–Ne najbliższą dostępną wartości empirycznej wartość energii oddziaływania odpowiadającą minimum otrzymano w bazie MLPol-fs-3s3p1d, dla układu He–Ar – w bazie MLPol-ds-3s3p2d1f, przy czym baza aug-pc-2-3s3p2d1f1g dała wynik bardzo zbliżony, wreszcie dla kompleksu Ne–Ar – w bazie aug-pc-2-3s2p2d1f.

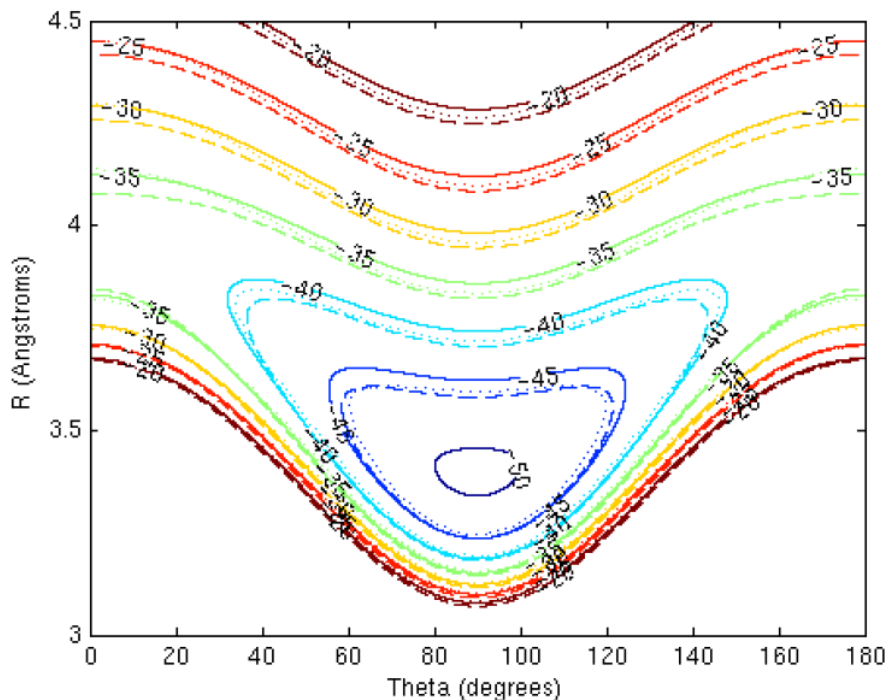
Parametry widm oscylacyjno-rotacyjnych otrzymane w oparciu o dane pochodzące z obliczeń w bazach MLPol-n-*midbond* i aug-pc-2-*midbond* zostały porównane z danymi referen-



Rysunek 1: Wartości pierwiastka błędu średniokwadratowego [cm^{-1}] obliczonego dla kompleksu Ne–N₂ względem wartości CCSD(T)/aug-cc-pV5Z-3s3p2d2f1g, zaczerpniętych z pracy [45]. Symbol N oznacza liczbę funkcji bazy

cyjnymi uzyskanymi w bazie d-aug-cc-pV5Z-3s3p2d2f1g oraz dostępnymi danymi eksperymentalnymi. Dla dimeru neonu lepszą zgodność z obydwoma wymienionymi odnośnikami uzyskano w przypadku bazy MLPol-fl-3s2p1d, natomiast dla dimeru argonu w obydwu wybranych bazach (MLPol-fl-3s3p2d1f i aug-pc-2-3s3p2d1f1g) otrzymano praktycznie identyczne wyniki, z niewielką przewagą bazy Jensen. W przypadku kompleksów heterojądrowych wybrane optymalne bazy LPol-*n-midbond* i aug-pc-2-*midbond* dają bardzo zbliżoną charakterystykę przejść oscylacyjno-rotacyjnych, zgodną zarówno z dostępnymi danymi doświadczalnymi, jak również wartościami uzyskanymi przy użyciu bazy d-aug-cc-pV5Z-3s3p2d2f1g. Pomimo swoich stosunkowo niedużych rozmiarów, proponowane w pracy [H4] bazy MLPol-*n* oraz baza aug-pc-2 autorstwa Jensen, rozszerzone o odpowiednio dobrany zestaw funkcji typu *midbond*, pozwoliły otrzymać zarówno energię oddziaływania, jak i częstości przejść oscylacyjno-rotacyjnych bardzo bliskie najdokładniejszym dostępnym danym teoretycznym i doświadczalnym, dając nadzieję na możliwość redukcji nakładów obliczeniowych w badaniach energii oddziaływania większych tego typu układów.

Badania podjęte w pracy [H4] zostały rozszerzone na przypadek trójatomowego kompleksu neon–cząsteczka azotu [H5]. Bazy polaryzacyjne LPol-*n* oraz baza aug-pc-2, uzupełnione o cztery różne zestawy funkcji typu *midbond* (3s3p2d2f1g, 3s3p2d1f1g oraz otrzymane z tego ostatniego 3s3p2d1f i 3s3p2d), zostały użyte w obliczeniach energii oddziaływania badanego układu przeprowadzonych na gruncie przybliżenia CCSD(T). Łącznie przetestowano dwadzieścia różnych zestawów baza funkcyjna–baza typu *midbond*. Chcąc przeprowadzić możliwie dokładną analizę jakości wyników uzyskiwanych w bazach LPol-*n*, obliczenia przeprowadzono dla trzydziestu różnych punktów powierzchni oddziaływania. Wartości referencyjne, otrzymane w przybliżeniu CCSD(T)/aug-cc-pV5Z-3s3p2d2f1g, zostały zaczerpnięte z pracy [45]. Wartości pierwiastka błędu średniokwadratowego obliczone względem wartości referencyjnych pozwoliły wskazać jako optymalne bazy funkcyjne aug-pc-2-3s3p2d1f i LPol-ds-3s3p2d2f1g (Rys. 1). Obie te bazy są mniejsze od bazy aug-cc-pVTZ-3s3p2d2f1g,



Rysunek 2: Wykres powierzchni energii oddziaływania [cm^{-1}] otrzymanych w bazach aug-cc-pV5Z-3s3p2d2f1g (---), LPol-ds-3s3p2d2g1f (—) oraz aug-pc-2-3s3p2d1f (· · ·)

a jednocześnie dają jedne z najmniejszych otrzymanych w tej pracy wartości pierwiastka błędu średniokwadratowego. Czas obliczeń w bazie LPol-ds-3s3p2d2f1g jest w przybliżeniu dwukrotnie mniejszy niż czas obliczeń w bazie aug-cc-pVTZ-3s3p2d2f1g, co daje nadzieję na istotną redukcję nakładów obliczeniowych w przypadku większych układów.

Dopasowanie parametrów funkcji analitycznej wykorzystywanej w pracy [45] do punktów *ab initio* dwóch wybranych w powyżej opisany sposób powierzchni oddziaływania badanego układu oraz użycie ich w obliczeniach przejść w obszarze mikrofal doprowadziło do następujących wniosków. Bazy LPol-ds-3s3p2d2f1g i aug-pc-2-3s3p2d1f dały zarówno minimum globalne, jak i minimum lokalne (punkt siodłowy) o parametrach bardzo bliskich przewidywanym z pomocą dużo od nich większej bazy aug-cc-pV5Z-3s3p2d2f1g (Rys. 2), konkurując pod tym względem z bazą aug-cc-pVTZ-3s3p2d2f1g. Baza aug-pc-2-3s3p2d1f opisuje nieco lepiej globalne minimum, a LPol-ds-3s3p2d2f1g – punkt siodłowy. Biorąc pod uwagę częstości przejść w obszarze mikrofal, spośród trzech omawianych tu baz o zbliżonych rozmiarach baza LPol-ds-3s3p2d2f1g dała najmniejszą wartość pierwiastka błędu średniokwadratowego obliczonego zarówno w stosunku do danych doświadczalnych, jak i wartości otrzymanych w bazie aug-cc-pV5Z-3s3p2d2f1g. Baza aug-pc-2-3s3p2d1f, daje nieco większe wartości pierwiastka błędu średniokwadratowego, ale również jest konkurencyjna do bazy aug-cc-pVTZ-3s3p2d2f1g. Wyniki uzyskane w bazie LPol-ds-3s3p2d2f1g są szczególnie optymistyczne, ponieważ poprawa dokładności wyników w stosunku do otrzymanych przy użyciu bazy aug-cc-pVTZ-3s3p2d2f1g nastąpiła przy jednoczesnej blisko dwukrotnej redukcji czasu obliczeń. Bazy polaryzacyjne typu LPol-n mogą zatem być polecane do obliczeń energii oddziaływania w kompleksach van der Waalsa, otwierając możliwość poprawy dokładności wyników przy zachowaniu niskiego kosztu obliczeń, a nawet przy jego redukcji.

Optymistyczne wyniki dotyczące możliwości zastosowania baz polaryzacyjnych typu LPol w obliczeniach liniowych i nieliniowych właściwości elektrycznych cząsteczek nieoddziałujących, właściwości elektrycznych indukowanych oddziaływaniem w kompleksach z wiązaniami wodorowymi oraz energii oddziaływania w kompleksach van der Waalsa [H1,H2,H4] zachęciły mnie do dalszej weryfikacji granic stosowalności baz LPol-n i rozszerzenia badań na zagadnienie parametrów molekularnych wchodzących w skład wyrażeń na dwójłomności indukowane optycznie, a opisanych szczegółowo w pracach Woźniaka [46–48]. Efekty opisane przez Woźniaka są wywołane oddziaływaniem badanej próbki z wiązką promieniowania elektromagnetycznego (wiązką pompującą), która generuje anizotropię współczynnika załamania światła. Analiza wywołanego efektu jest możliwa dzięki użyciu drugiej wiązki, nazywanej wiązką próbną. Autor rozpatruje w swoich pracach przypadek wiązek współliniowych (propagacja równoległa lub antyrównoległa) o polaryzacji liniowej, kołowej lewo- i kołowej prawoskrętnej, jak również niespolaryzowanych, co pozwala na zdefiniowanie bogatego zbioru dwójłomności. Parametry molekularne, które występują w wyrażeniach na te efekty,³ można wyrazić jako kombinacje liniowe odpowiednich składowych następujących tensorów dynamicznych polaryzowalności i hiperpolaryzowalności [49]:

$$\alpha_{\alpha,\beta}(-\omega;\omega) \propto \text{Re}\langle\langle\hat{\mu}_\alpha;\hat{\mu}_\beta\rangle\rangle_\omega, \quad (8)$$

$$G'_{\alpha,\beta}(-\omega;\omega) \propto \text{Im}\langle\langle\hat{\mu}_\alpha;\hat{m}_\beta\rangle\rangle_\omega, \quad (9)$$

$$a_{\alpha,\beta\gamma}(-\omega;\omega) \propto \text{Re}\langle\langle\hat{\mu}_\alpha;\hat{q}_{\beta\gamma}\rangle\rangle_\omega, \quad (10)$$

$$\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}(-\omega;\omega,-\omega_1,\omega_1) \propto \text{Re}\langle\langle\hat{\mu}_\alpha;\hat{\mu}_\beta,\hat{\mu}_\gamma,\hat{\mu}_\delta\rangle\rangle_{\omega,-\omega_1,\omega_1}, \quad (11)$$

$$\zeta_{\alpha\beta\gamma,\delta}(-\omega_\sigma;\omega_1,\omega_2,\omega_3) \propto \text{Im}\langle\langle\hat{\mu}_\alpha;\hat{\mu}_\beta,\hat{\mu}_\gamma,\hat{m}_\delta\rangle\rangle_{\omega_1,\omega_2,\omega_3}, \quad (12)$$

$$\vartheta_{\alpha\beta\gamma,\delta\epsilon}(-\omega_\sigma;\omega_1,\omega_2,\omega_3) \propto \text{Re}\langle\langle\hat{\mu}_\alpha;\hat{\mu}_\beta,\hat{\mu}_\gamma,\hat{q}_{\delta\epsilon}\rangle\rangle_{\omega_1,\omega_2,\omega_3}, \quad (13)$$

gdzie $\hat{\mu}$, \hat{m} i \hat{q} oznaczają, odpowiednio, operatory elektrycznego momentu dipolowego, magnetycznego momentu dipolowego oraz elektrycznego momentu kwadrupolowego, a $\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$. W celu otrzymania dokładnych wartości powyższych wielkości, szczególnie w przypadku kubicznych funkcji odpowiedzi, konieczne staje się zastosowanie w obliczeniach dostatecznie rozmytych baz funkcyjnych, zawierających funkcje polaryzacyjne pierwszego i wyższych rzędów.

Jak pokazały wcześniejsze badania przeprowadzone dla układów achiralnych w przybliżeniu CCSD i z zastosowaniem rosnących rozmiarów baz Dunninga, dokładne wyznaczenie wartości parametrów molekularnych wchodzących w skład wyrażeń na opisywane przez Woźniaka indukowane dwójłomności wymaga nierzadko użycia baz co najmniej podwójnie rozszerzonych [49], zatem zawierających funkcje o bardzo niskich wartościach wykładników. Bazy LPol-n, ze względu na swoją konstrukcję i opisane wyżej optymistyczne wyniki uzyskiwane przy ich użyciu, wydały mi się dobrym kandydatem do obliczeń wielkości tego typu.

W literaturze dostępne są również pierwsze oszacowania wartości omawianych parametrów molekularnych dla cząsteczki chiralnej – metylooksiranu, tradycyjnie wybieranego jako testowy układ chiralny ze względu na swoje stosunkowo niewielkie rozmiary. Wartości te zostały otrzymane w przybliżeniu DFT z funkcjonalem B3LYP przy użyciu baz aug-cc-pVDZ i aug-cc-pVTZ [50]. Znaczące różnice wartości otrzymanych w tych dwóch bazach obserwowane w przypadku szeregu parametrów molekularnych wskazywały na potrzebę dalszych

³Definicje poszczególnych parametrów molekularnych można znaleźć w pracach [46–49].

badania, mających na celu określenie wartości bliższych granicy bazy zupełnej.

W pracy [H6] podjęte zostały dwa wątki. Pierwszym z nich była możliwość redukcji kosztu dokładnych obliczeń parametrów molekularnych wchodzących w skład wyrażeń na opisywane przez Woźniaka indukowane dwójłomności poprzez zastosowanie w obliczeniach prowadzonych w przybliżeniu CCSD baz funkcyjnych mniejszych rozmiarów, w tym głównie baz zaprojektowanych do obliczeń właściwości elektrycznych. Drugim podjętym tematem była redukcja towarzyszącego wyznaczaniu omawianych parametrów molekularnych nakładu obliczeniowego poprzez odwołanie się do teorii funkcjonału gęstości, przy czym problem zbadano stosując tradycyjne bazy Dunninga oraz bazy małych i średnich rozmiarów, wśród nich ponownie głównie bazy zaprojektowane do obliczeń właściwości elektrycznych.

W przedstawionych w pracy [H6] badaniach obok baz LPol-n użyte zostały bazy Pol [10] i ZPol [12] Sadleja i współpracowników, bazy aug-pc-n ($n=1, 2$) autorstwa Jensena [42] oraz zaprojektowane do obliczeń właściwości elektrycznych bazy SVPD, TZVPD i QZVPD Rappoporty i Furche [51], co pozwoliło na porównanie baz LPol-n z innymi bazami o zbliżonych do nich rozmiarach. Badane parametry molekularne układów achiralnych zostały obliczone zarówno w przybliżeniu CCSD, jak i metodą DFT z funkcjonałem B3LYP. Z uwagi na duże rozmiary cząsteczek chiralnych, w ich przypadku zastosowano wyłącznie przybliżenie DFT/B3LYP. Obliczenia zostały przeprowadzone dla czterech układów badanych w pracach [49,50] (neon, cząsteczka azotu, cząsteczka tlenku węgla i (*R*)-metylooksiran) oraz dla (*R*)-fluorooksiranu. Dokładne dane referencyjne otrzymane w przybliżeniu CCSD zaczerpnięto z pracy [49]. Ponadto, dla wszystkich układów wyznaczono wartości referencyjne w przybliżeniu DFT/B3LYP, używając w tym celu rosnących rozmiarów baz n-aug-cc-pVXZ (do $n=d$ i $X=Q$ w przypadku cząsteczek chiralnych oraz do $n=q$ i $X=Q$ lub 5 w przypadku układów achiralnych). Obliczenia zostały przeprowadzone przy założeniu jednakowych wartości długości fali wiązki pompującej i wiązki próbnej, równych 632,8 nm, ciśnienia 1 atm oraz temperatury 273,15 K.

Porównanie wartości parametrów molekularnych neonu otrzymanych metodą CCSD w małych i średnich bazach funkcyjnych z wartościami referencyjnymi CCSD pracy [49] ukazuje dość wysoką jakość wyników uzyskanych w bazach LPol-n. Są one bliższe danym referencyjnym, niż wartości otrzymane w bazach aug-cc-pVXZ dla $X=D, T$ i Q . Dla pozostałych badanych układów achiralnych najlepszymi wśród baz LPol-n z punktu widzenia kompromisu między dokładnością wyników a kosztem obliczeń okazały się być bazy LPol-dl i -fs. W szczególności, przejście od bazy d-aug-cc-pVTZ do mniejszej od niej o około 25% bazy LPol-dl skutkuje w przypadku cząsteczki azotu i tlenku węgla tylko niewielkim pogorszeniem jakości wyników, co daje nadzieję na prowadzenie dokładnych obliczeń efektów tego typu również dla większych cząsteczek. Godną polecenia jest także baza aug-pc-2, która daje wyniki bliskie uzyskiwanym w porównywalnych rozmiarów bazach LPol-n, natomiast bazy Pol i ZPol okazują się być zbyt małe dla celów dokładnego wyznaczenia wartości nieliniowych parametrów molekularnych. Wreszcie, żadna spośród badanych baz Rappoporty i Furche nie daje dokładniejszych wartości parametrów nieliniowych niż bazy LPol-n.

Przechodząc do analizy wyników uzyskanych dla układów achiralnych metodą DFT z funkcjonałem B3LYP zauważamy, że jakkolwiek przybliżenie to prowadzi do pewnego pogorszenia dokładności wyników w stosunku do otrzymanych w przybliżeniu CCSD wartości referencyjnych, to pozwala na wiarygodne oszacowanie rzędu wielkości badanych tu efektów. Stosowanie metody DFT/B3LYP do wyznaczania w sposób przybliżony opisywanych parametrów molekularnych jest zatem uzasadnione, szczególnie w przypadku dużych cząsteczek o niskiej symetrii, dla których użycie metody CCSD staje się niezwykle kosztowne. Bazą funkcyjną

LPol-n optymalną z punktu widzenia kompromisu pomiędzy kosztem obliczeń a jakością uzyskiwanych wyników okazała się baza LPol-dl, która w połączeniu z metodą DFT i funkcjonalem B3LYP pozwoliła dość dobrze odtworzyć wartości referencyjne pochodzące z obliczeń przeprowadzonych w przybliżeniu CCSD. Wśród baz Dunninga na szczególną uwagę zasługuje baza aug-cc-pVDZ, dająca w części przypadków wyniki bliższe referencyjnym wartościom CCSD niż większa od niej baza LPol-dl. Większe bazy Dunninga mają na gruncie przybliżenia DFT/B3LYP tendencję do przeszacowywania wartości obliczanych parametrów. Jakość wyników otrzymanych w pozostałych bazach zależy od układu: na przykład opis neonu można z powodzeniem prowadzić w bazie aug-pc-2, azotu – w bazie aug-pc-1, a tlenu węgla – w bazie Pol. Jakość wyników otrzymywanych w przybliżeniu DFT/B3LYP w bazach Rappaporta i Furche ulega poprawie w stosunku do wartości otrzymanych w przybliżeniu CCSD.

Przechodząc do dyskusji wyników uzyskanych dla cząsteczek chiralnych podkreślić należy, że z uwagi na niższą symetrię tych układów liczba ich niezerowych parametrów molekularnych jest znacznie większa niż w przypadku układów achiralnych. Dla tych ostatnich, niezerowe były parametry będące kombinacjami liniowymi składowych tensorów polaryzowalności elektrycznej dipolowej i drugiej hiperpolaryzowalności elektrycznej dipolowej. Dla cząsteczek chiralnych dochodzą kosztowne obliczeniowo parametry opisujące wkłady magnetyczne dipolowe i elektryczne kwadrupolowe. Rozmiary badanych układów chiralnych nie pozwoliły na określenie danych referencyjnych dla tych parametrów w przybliżeniu sprzężonych klasterów. Tym samym nie można stwierdzić, na ile wnioski dotyczące wymagań odnośnie jakości bazy użytej w obliczeniach DFT, wyciągnięte w przypadku układów achiralnych na podstawie porównania wyników przybliżenia DFT z dokładnymi wartościami CCSD, przekładają się na przypadek parametrów zdefiniowanych jako kombinacje liniowe składowych tensorów mieszanych (hiper)polaryzowalności elektrycznych dipolowych–magnetycznych dipolowych czy elektrycznych (hiper)polaryzowalności dipolowo–kwadrupolowych.

Przeprowadzone obliczenia badanych parametrów molekularnych układów chiralnych pokazały, że wartości otrzymane w bazach aug-cc-pVDZ i aug-cc-pVTZ są w wielu wypadkach dość dalekie od referencyjnych wartości wyznaczonych w przybliżeniu DFT/B3LYP w bazach d-aug-cc-pVQZ (fluorooksiran) i d-aug-cc-pVTZ (metylooksiran). Bazą Dunninga optymalną z punktu widzenia kompromisu między dokładnością wyników i kosztem obliczeń jest baza d-aug-cc-pVDZ, pozwalająca na istotną poprawę wyników w stosunku do tych uzyskiwanych w bazie aug-cc-pVDZ. Wśród pozostałych zastosowanych baz na szczególną uwagę zasługują bazy LPol-dl, LPol-fs oraz aug-pc-2, przy czym największą zgodność z wartościami referencyjnymi uzyskano używając bazy LPol-fs. Potwierdza to przydatność baz LPol-n oraz aug-pc-2 w obliczeniach omawianych tu parametrów molekularnych.

Generacja baz funkcyjnych typu ORP i ich zastosowanie do opisu skręcalności właściwej i właściwości elektrycznych cząsteczek nieoddziałujących oraz właściwości elektrycznych indukowanych oddziaływaniem w kompleksach zawierających wiązania wodorowe

Baza ORP i testowe obliczenia skręcalności właściwej cząsteczek chiralnych

Kolejnym wątkiem moich badań była generacja bazy funkcyjnej zaprojektowanej do opisu skręcalności właściwej cząsteczek chiralnych. Określenie konfiguracji absolutnej związku przy użyciu metod eksperymentalnych jest nieodzownym etapem współczesnej syntezy asymetrycznej, ale też często zadaniem nietrywialnym i napotykanym szereg trudności. Obiecującą alternatywą dla eksperymentalnych metod określania konfiguracji absolutnej związków są metody teoretyczne, polegające na porównaniu wartości uzyskanej na drodze obliczeń skręcalności właściwej jednego z enancjomerów z wartością zmierzoną eksperymentalnie. Teoretyczne obliczenia skręcalności właściwej związków organicznych stały się przedmiotem licznych prac. Pomimo wiedzy, że uzyskiwanie dokładnych wartości właściwości elektrycznych i optycznych pociąga za sobą konieczność używania dużych, odpowiednio elastycznych baz funkcyjnych, w obliczeniach skręcalności właściwej powszechnie stosuje się relatywnie małą bazę aug-cc-pVDZ autorstwa Dunninga. Tymczasem, jakość bazy funkcyjnej stosowanej w obliczeniach jest jednym z czynników mających istotny wpływ na uzyskiwany wynik, a baza aug-cc-pVDZ może być niewystarczająca dla celów dokładnego opisu skręcalności właściwej [52–55]. Badania przeprowadzone dla cząsteczki modelowej – asymetrycznego metanu – pokazały, że otrzymanie wyników bliskich granicy bazy zupełnej wymaga zastosowania znacznie większych baz Dunninga, jakości aug-cc-pVQZ czy d-aug-cc-pVTZ [55]. Dostępne w literaturze wartości skręcalności właściwej metylooksiranu i fluorooksiranu również ukazują, że wartości otrzymanywane dla tych układów przy użyciu bazy aug-cc-pVDZ są znacząco różne od otrzymanych w większych bazach [52–55]. Rutynowe użycie baz Dunninga większych niż aug-cc-pVDZ jest jednak utrudnione, ponieważ chiralne cząsteczki organiczne zawierają nierzadko kilkanaście i więcej tak zwanych ciężkich atomów. Prowadzenie obliczeń ich skręcalności właściwej w bazach tak dużych i elastycznych, jak baza aug-cc-pVQZ czy d-aug-cc-pVTZ, staje się przez to niezwykle kosztowne, a w niektórych przypadkach po prostu niemożliwe. Sytuację dodatkowo komplikuje fakt, że duże cząsteczki mogą istnieć w kilku, kilkunastu i więcej, stabilnych konformacjach, zaś obserwowany kąt skręcenia płaszczyzny polaryzacji światła jest wypadkową efektów pochodzących od każdej z nich. W takim przypadku obliczenia należy przeprowadzić dla każdego z konformerów, co wiąże się z oczywistym wzrostem kosztu obliczeń.

Teoretyczne oszacowanie wartości skręcalności właściwej związku wymaga obliczenia śladu tensora mieszanej polaryzowalności elektryczno-magnetycznej, zatem rozwiązaniem opisywanego wyżej problemu może być zastosowanie baz zaprojektowanych do obliczeń właściwości elektrycznych. Giorgio i współpracownicy pokazali, że użycie bazy Pol pozwala znacząco poprawić otrzymanywane wartości skręcalności właściwej (*S*)-metylooksiranu w stosunku do wartości obliczonych w stosowanej tradycyjnie bazie aug-cc-pVDZ [52]. Baza Pol dała wyniki bliskie otrzymanywanym w większych od niej bazach aug-cc-pVTZ i aug-cc-pVQZ. Do obliczeń skręcalności właściwej można również polecić bazy LPol-n, które dały wartości skręcalności właściwej modelowej cząsteczki asymetrycznego metanu, metylooksiranu oraz fluorooksiranu bliższe granicy bazy zupełnej niż większe od nich, tradycyjne bazy Dunninga, zatem ponownie pozwoliły na redukcję kosztu obliczeniowego przy zachowaniu wysokiej dokładności otrzymanywanym wyników [55]. Niestety, prezentowane w tej samej pracy optymistyczne

wyniki uzyskane przy pomocy programu Dalton 2.0 w bazach LPol-n dla β -pinenu i *trans*-pinanu nie zostały potwierdzone przy użyciu innych programów obliczeniowych, a nawet nowszych wersji programu Dalton [56,57,H7].

Przy wszystkich zaletach baz LPol-n, posiadają one również pewną wadę, którą są pojawiające się w przypadku dużych układów zależności liniowe. Skutkują one usunięciem przez program obliczeniowy dość dużej liczby funkcji [57,H7], co odbywa się w sposób nie do końca kontrolowany przez użytkownika i może mieć wpływ na dokładność opisu badanego układu. Pojawiające się w bazach typu LPol-n zależności liniowe wynikają ze sposobu generacji funkcji polaryzacyjnych, oznaczającego włączanie do bazy funkcji polaryzacyjnych o wykładnikach orbitalnych już obecnych w bazie źródłowej (w funkcjach opisujących orbitale walencyjne). W pracach [H7,H8] starano się zredukować problem zależności liniowych w bazach polaryzacyjnych, odchodząc od modelu generacji funkcji polaryzacyjnych opartego na wnioskach pochodzących z analizy oscylatora harmonicznego w zewnętrznym polu elektrycznym. Celem pracy [H7] było otrzymanie nowej, możliwie zwartej bazy funkcyjnej pozwalającej na prowadzenie dokładnych obliczeń skręcalności właściwej dużych układów w przybliżeniu teorii funkcjonału gęstości, a jednocześnie bardziej odpornej na występowanie zależności liniowych. Z uwagi na przeznaczenie, baza ta została określona akronimem ORP (od ang. Optical Rotation Prediction). Generację bazy przeprowadzono dla wodoru, węgla, azotu, tlenu i fluoru poprzez dodanie trzech nieskontraktowanych funkcji polaryzacyjnych pierwszego rzędu do źródłowego zestawu funkcji. Zestawem źródłowym dla każdego z rozważanych pierwiastków była rozkontraktowana baza VTZ autorstwa Ahlrichsa i współpracowników [58], rozszerzona w celu poprawy opisu obszarów dalekich od jądra atomowego o jedną funkcję rozmytą typu s i jedną typu p (w przypadku wodoru – jedną funkcję typu s). Wybór wykładników funkcji polaryzacyjnych został przeprowadzony w oparciu o wartości polaryzowalności atomowych otrzymane w przybliżeniu skończonego pola metodą ROHF. Jako optymalne wykładniki wskazane zostały te, których użycie minimalizowało błąd polaryzowalności atomowej obliczony względem wartości referencyjnych zaczerpniętych z pracy Stiehlera i Hinze [20]. W przypadku wodoru, wartość referencyjna jest wartością ścisłą. Otrzymane bazy zostały skontraktowane do postaci [6s3p/4s3p] dla wodoru i [11s7p3d/5s4p3d] dla pozostałych pierwiastków. Dało to bazę ORP liczącą 13 funkcji dla wodoru i 32 dla pozostałych pierwiastków, zatem nieco mniejszą od najmniejszej spośród baz LPol-n (LPol-ds, odpowiednio, 13 i 36 funkcji).

Porównanie wartości polaryzowalności atomowych otrzymanych metodą skończonego pola w przybliżeniu ROHF w bazach LPol-ds i ORP ukazało, że baza ORP daje wyniki jakości porównywalnej do uzyskiwanej w bazie LPol-ds. Różnice pomiędzy wartościami otrzymanymi w bazie ORP a dokładnymi danymi referencyjnymi są zanedbywalnie małe z punktu widzenia zastosowań tej bazy w obliczeniach liniowych właściwości molekularnych. Po pozytywnym rezultacie testów atomowych, baza ORP została wykorzystana w obliczeniach skręcalności właściwej szeregu cząsteczek testowych: asymetrycznego metanu, (*R*)-fluorooksiranu, (*S*)-metylooksiranu, (*2R,3R*)-dimetylometylenocyklopropanu, norbornanonu, β -pinenu, *trans*-pinanu i nopinonu. Dodatkowo, obliczenia skręcalności właściwej tych układów przeprowadzono przy użyciu innych baz o rozmiarach zbliżonych do rozmiarów bazy ORP – baz LPol-n (n=ds, dl, a w przypadku mniejszych spośród badanych układów również n=fs i fl), baz aug-pc(S)-1 i aug-pc(S)-2 Jensena [42,59] oraz baz SVPD i TZVPD Rappoport i Furche [51]. W przypadku asymetrycznego metanu, fluorooksiranu oraz metylooksiranu, wartości referencyjne zostały wyznaczone w bazach Dunninga jakości d-aug-cc-pVQZ lub wyższej. Dane referencyjne dla pozostałych badanych układów, ze względu na ich duże rozmiary, zostały wyzna-

czony w bazie d-aug-cc-pVTZ. Wszystkie obliczenia przeprowadzono w przybliżeniu DFT z funkcjonalem B3LYP.

Wartości skręcalności właściwej asymetrycznego metanu, fluorooksiranu oraz metylooksiiranu otrzymane w bazie ORP są bardzo bliskie referencyjnym. Wśród baz Dunninga, wyniki tej jakości uzyskuje się dopiero w bazie d-aug-cc-pVTZ. Wartości uzyskane w bazie ORP są praktycznie tej samej jakości, co otrzymane w większych od niej bazach LPol-n, przy czym, w przeciwieństwie do baz LPol-n, baza ORP nie jest podatna na szybkie pojawianie się w niej zależności liniowych. Baza ORP jest też konkurencyjna dla innych badanych małych i średnich baz funkcyjnych. Pozwala istotnie poprawić jakość wyników w porównaniu z mniejszymi od niej bazami aug-cc-pVDZ, aug-pc(S)-1, SVPD czy TZVPD, jak również daje wartości bliższe referencyjnym, niż tych samych rozmiarów baza d-aug-cc-pVDZ, czy większe od niej bazy aug-pc(S)-2. W przypadku pozostałych pięciu badanych układów, ponownie polecić można bazy ORP oraz LPol-ds jako te, które przy stosunkowo niewielkiej liczbie funkcji pozwalają na uzyskanie wyników bliskich referencyjnym. Jakość wyników otrzymywanych w bazie ORP jest każdorazowo wyższa, niż wartości otrzymanych w bazie d-aug-cc-pVDZ, liczącej tyle samo funkcji.

Jako dodatkowy test jakości wyników otrzymywanych w bazie ORP, przeprowadzono również obliczenia skręcalności właściwej kolejnych dwudziestu cząsteczek konformacyjnie sztywnych oraz czterech cząsteczek konformacyjnie elastycznych, porównując wyniki otrzymane przy użyciu bazy ORP z wartościami otrzymywanymi w tradycyjnie stosowanej bazie aug-cc-pVDZ. Różnice pomiędzy wynikami otrzymanymi dla cząsteczek konformacyjnie sztywnych w bazach ORP i aug-cc-pVDZ okazały się sięgać nawet 20% wartości skręcalności. Największe różnice zaobserwowano dla trzech układów, dla których w związku z tym przeprowadzono obliczenia skręcalności używając bazy aug-cc-pVTZ. Wyniki otrzymane w bazie aug-cc-pVTZ każdorazowo były bliższe wartościom obliczonym w bazie ORP niż w bazie aug-cc-pVDZ, potwierdzając, że baza ORP pozwala na istotną poprawę jakości wyników względem bazy aug-cc-pVDZ przy umiarkowanym dodatkowym koszcie obliczeniowym.

W przypadku cząsteczek konformacyjnie elastycznych zaobserwowano dużą zgodność wyników otrzymywanych w bazach ORP i aug-cc-pVDZ, za wyjątkiem jednego konformeru, dla którego te dwie bazy dały przeciwny znak skręcalności optycznej. Obliczenia testowe przeprowadzone dla tego konformeru w bazie aug-cc-pVTZ dały znak zgodny z otrzymanym w bazie ORP. Dając wynik bliższy uzyskiwanemu w granicy bazy zupełnej niż wybierana tradycyjnie baza aug-cc-pVDZ i zachowując całkowity koszt obliczeń na akceptowalnym poziomie, baza ORP może zatem w niektórych przypadkach pomóc uniknąć błędów przy określaniu znaku skręcalności właściwej.

Praca [H7] pokazała, że proponowana baza ORP daje możliwość istotnej poprawy jakości wyników w obliczeniach skręcalności właściwej i zbliżenia się do granicy bazy zupełnej przy zachowaniu relatywnie niewielkiego kosztu obliczeń. Konkurencyjność bazy ORP w stosunku do innych baz porównywalnych rozmiarów widać najlepiej na przykładach asymetrycznego metanu, fluorooksiranu i metylooksiiranu, dla których wartości referencyjne wyznaczone zostały w bardzo dużych bazach Dunninga (odpowiednio, aug-cc-pV6Z, d-aug-cc-pV5Z oraz d-aug-cc-pVQZ). Baza ORP daje w przypadku tych układów wartości bardzo bliskie referencyjnym, co daje nadzieję na wysoką jakość uzyskiwanych przy jej pomocy wartości skręcalności właściwej również w przypadku innych układów. Ponieważ baza ORP jest niewiele większa od bazy aug-cc-pVDZ, może być stosowana rutynowo w obliczeniach prowadzonych w przybliżeniu DFT dla cząsteczek zawierających kilkanaście i więcej atomów, w tym również dla cząsteczek konformacyjnie elastycznych.

Wnioski płynące z pracy [H7] stały się impulsem do przeprowadzenia dalszej redukcji rozmiarów bazy ORP oraz do zastosowania jej w obliczeniach liniowych i nieliniowych właściwości elektrycznych cząsteczek testowych [H8]. Wcześniejsze badania pokazały, że dokładne wartości dynamicznej polaryzowalności elektrycznej można otrzymać na poziomie przybliżenia CCSD używając niektórych baz rozmiarów bazy aug-cc-pVTZ i mniejszych [27]. W szczególności, bazy LPol-ds, aug-pc-1 i TZVPD, użyte w prowadzonych metodą CCSD obliczeniach dynamicznej średniej polaryzowalności elektrycznej oraz anizotropii polaryzowalności, pozwoliły na redukcję kosztu obliczeniowego w stosunku do bazy aug-cc-pVTZ bez istotnego pogorszenia jakości wyników, zaś baza aug-pc-2 – na poprawę jakości wyników w stosunku do bazy aug-cc-pVTZ bez wzrostu kosztu obliczeń [27]. Baza LPol-ds okazała się również optymalną dla celów wyznaczenia wartości pierwszej hiperpolaryzowalności, dając wyniki tylko nieco mniej dokładne od otrzymywanych w bazie d-aug-cc-pVTZ, a obok niej rekomendowano do tego celu również bazy LPol-dl, -fs oraz aug-pc-2 [27]. W pracy [H8] podjęto się dalszych badań nad redukcją rozmiarów bazy przy zachowaniu możliwie wysokiej jakości wyników obliczeń właściwości elektrycznych cząsteczek. Starano się utrzymać liczbę funkcji bazy na poziomie baz (d-)aug-cc-pVDZ. Generacja nowej bazy, określanej akronimem R-ORP (od ang. Reduced ORP), została przeprowadzona dla wodoru, węgla, azotu, tlenu i fluoru w bliskim podobieństwie do generacji oryginalnej bazy ORP. Bazą źródłową była ponownie baza autorstwa Ahlrichsa i współpracowników [58], rozszerzona o funkcje dyfuzyjne w celu poprawy opisu obszarów dalekich od jądra atomowego. Bazę skontraktowano do rozmiarów [6s/3s] dla atomu wodoru i [11s7p/4s3p] dla węgla, azotu, tlenu i fluoru, a następnie dodano do niej dwie funkcje polaryzacyjne pierwszego rzędu. Wartości wykładników orbitalnych funkcji polaryzacyjnych zostały tak dobrane, aby uzyskiwane przy użyciu otrzymanych baz wartości polaryzowalności atomowych były możliwie jak najbliższe wartościom referencyjnym zaczerpniętym z pracy Stiehlera i Hinze [20], a w przypadku atomu wodoru – wartości ściślej. Otrzymana w efekcie baza R-ORP postaci [6s2p/3s2p] dla wodoru i [11s7p2d/4s3p2s] dla pozostałych pierwiastków, czyli licząca po kontrakcji tyle funkcji, co baza aug-cc-pVDZ czy aug-pc-1, została przetestowana w obliczeniach średniej statycznej i dynamicznej polaryzowalności oraz anizotropii polaryzowalności przeprowadzonych dla dziesięciu cząsteczek testowych w przybliżeniu CCSD. Ponadto, dla czterech spośród tych cząsteczek przeprowadzone zostały obliczenia statycznej i dynamicznej pierwszej hiperpolaryzowalności elektrycznej w przybliżeniu CCSD. Analogiczne obliczenia przeprowadzono przy użyciu oryginalnej bazy ORP. Dokładne dane referencyjne zostały zaczerpnięte z pracy [27]. Wyniki porównano także z zaczerpniętymi z tej samej pracy wartościami otrzymanymi w bazach aug-pc-1 i aug-cc-pVDZ, jak również w bazie d-aug-cc-pVDZ, zawierającej tyle samo funkcji skontraktowanych, co baza ORP.

W przypadku średniej polaryzowalności baza ORP daje mniejszą wartość pierwiastka błędu średniokwadratowego obliczonego względem wartości referencyjnych, niż tych samych rozmiarów baza d-aug-cc-pVDZ (odpowiednio, 0,14 j.at. i 0,22 j.at.). Stosując bazę ORP obserwuje się zatem poprawę wartości średniej polaryzowalności przy zachowaniu zbliżonych nakładów obliczeniowych. Analogiczne błędy w przypadku anizotropii polaryzowalności są z kolei prawie jednakowe dla obydwu baz (0,21 j.at. dla bazy ORP i 0,19 j.at. dla bazy d-aug-cc-pVDZ). Jednocześnie, obydwie bazy dają bardzo podobną wartość pierwiastka błędu średniokwadratowego w przypadku anizotropii polaryzowalności, z niewielką przewagą bazy d-aug-cc-pVDZ.

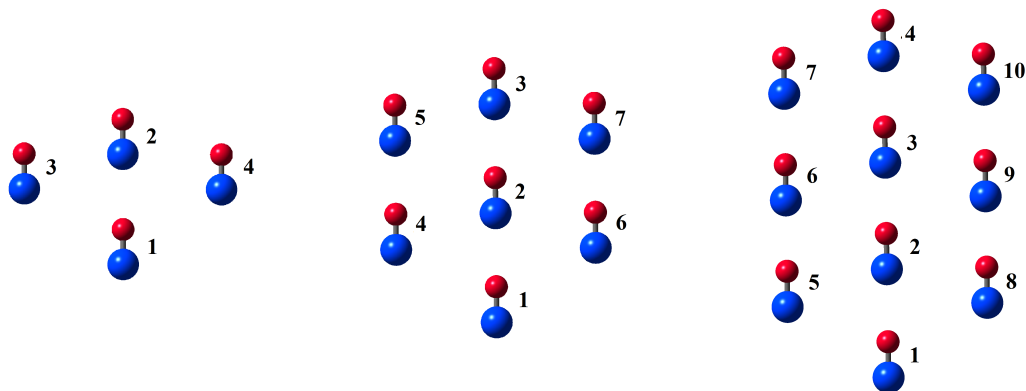
Wśród trzech mniejszych badanych baz najkorzystniej w obliczeniach średniej polaryzowalności i anizotropii polaryzowalności wypadła baza aug-pc-1. Baza R-ORP daje wyniki mniej zgodne z danymi referencyjnymi niż baza aug-pc-1, a jednocześnie nieco bliższe referencyjnym niż baza aug-cc-pVDZ. Dokładniejsza analiza wyników ukazuje jednak, że baza R-ORP pozwala poprawić wyniki w stosunku do uzyskiwanych w bazie aug-pc-1 w przypadku średniej polaryzowalności cząsteczek azotu, etenu i metanu oraz anizotropii polaryzowalności cząsteczek fluoru, acetylenu, etenu i wody. Przewaga bazy aug-pc-1 nad R-ORP zależy zatem od układu, co jest warte dalszego zbadania na większej grupie układów. Tę obserwację można do pewnego stopnia tłumaczyć faktem, że baza R-ORP daje polaryzowalności atomowe wodoru, węgla i azotu bliższe referencyjnym niż baza aug-pc-1, podczas gdy ta ostatnia lepiej niż R-ORP opisuje polaryzowalności atomowe tlenu i fluoru.

Z uwagi na to, że w przypadku pierwszej hiperpolaryzowalności wymagania odnośnie jakości bazy są większe, obserwowane wartości błędów są tu wyższe. Spośród pięciu badanych baz, optymalnymi do wyznaczenia pierwszej hiperpolaryzowalności okazały się być bazy ORP i R-ORP, dające najmniejsze wartości błędów. Mając na celu redukcję kosztu obliczeń przy zachowaniu dużej dokładności uzyskiwanych wyników, do obliczeń polaryzowalności cząsteczek można zatem polecić bazy ORP, aug-pc-1 i R-ORP, zaś pierwszej hiperpolaryzowalności cząsteczek – bazy ORP i R-ORP.

Zastosowanie baz ORP w obliczeniach indukowanych oddziaływaniem właściwości elektrycznych kompleksów zawierających wiązania wodorowe

Wysoka jakość przedstawionych w pracach [H7,H8] wyników uzyskiwanych w bazie ORP dla układów nieoddziałujących sugerowała możliwość wykorzystania jej do dokładnego opisu liniowych i nieliniowych właściwości elektrycznych indukowanych oddziaływaniem w kompleksach zawierających wiązania wodorowe. W związku z tym podjęto się oceny jakości wyników gwarantowanej przez bazę ORP w obliczeniach właściwości elektrycznych indukowanych oddziaływaniami międzycząsteczkowymi: indukowanego momentu dipolowego, polaryzowalności i pierwszej hiperpolaryzowalności trzech układów modelowych, którymi były nieliniowe kompleksy złożone odpowiednio z czterech, siedmiu i dziesięciu cząsteczek fluorowodoru [H9]. Monomery zostały rozmieszczone w badanych układach wzdłuż trzech prostych, tworząc równoległe łańcuchy (Rys. 3). Obliczenia przeprowadzono w bazie ORP w przybliżeniu skończonego pola metodą MP2, a w przypadku najmniejszego z badanych kompleksów również metodami CCSD i CCSD(T), zarówno z uwzględnieniem poprawki na błąd superpozycji bazy, jak i bez jej uwzględnienia. Ze względu na rozmiary układów i ich stosunkowo niską symetrię, w pracy skupiono się na składowych osiowych badanych właściwości elektrycznych. Z uwagi na brak danych referencyjnych dla badanych układów, dla najmniejszego spośród nich wyznaczono indukowany moment dipolowy, polaryzowalność i pierwszą hiperpolaryzowalność przy użyciu baz (d-)aug-cc-pVXZ (X=D, T, Q) Dunninga. Wyniki uzyskane w bazie ORP porównano również z wartościami otrzymanymi w bazach LPol-n (n=ds, dl, fs) oraz aug-pc-n (n=1, 2). Właściwości indukowane oddziaływaniem dla dwóch pozostałych kompleksów wyznaczono przy użyciu baz LPol-ds i -dl oraz ORP, wybranych na podstawie analizy wyników otrzymanych dla najmniejszego kompleksu. W pracy przeanalizowano również wielkość wkładów dwu- i wielociałowych do badanych wielkości oraz efekty kooperatywne dla wybranego wiązania.

W rezultacie przeprowadzonych w ramach pracy [H9] badań nie tylko oszacowano przydatność bazy ORP w obliczeniach indukowanych oddziaływaniem właściwości elektrycznych kompleksów zawierających wiązania wodorowe, ale także po raz pierwszy zbadano wpływ



Rysunek 3: Struktura badanych kompleksów fluorowodoru

bocznych łańcuchów na wielkość efektów indukowanych w kompleksach tego typu, w literaturze nie ma bowiem wyników badań dla podobnych układów. Wartości referencyjne dla najmniejszego z badanych kompleksów zostały wyznaczone w przybliżeniu MP2 w bazie d-aug-cc-pVQZ oraz w przybliżeniach CCSD i CCSD(T) w bazie d-aug-cc-pVTZ. Analiza wyników otrzymanych w rosnących rozmiarów bazach Dunninga dla najmniejszego kompleksu wskazuje na konieczność stosowania poprawki na błąd superpozycji bazy w obliczeniach indukowanych polaryzowalności i pierwszej hiperpolaryzowalności, ponieważ wyniki otrzymane z jej uwzględnieniem są znacznie stabilniejsze. W przypadku baz LPol-n i ORP różnice między wartościami otrzymanymi z uwzględnieniem i bez uwzględnienia poprawki na błąd superpozycji bazy są w ogólności mniejsze niż analogiczne różnice obserwowane dla podobnych rozmiarów baz Dunninga. Szczególnie w przypadku baz LPol-ds i -fs poprawka na błąd superpozycji bazy okazuje się być niewielka.

Porównanie wyników otrzymywanych w poszczególnych bazach Dunninga z danymi referencyjnymi ukazuje, że w przypadku nieuwzględnienia poprawki na błąd superpozycji bazy otrzymanie wiarygodnych wartości indukowanego oddziaływaniem momentu dipolowego wymaga zastosowania baz jakości co najmniej triple-zeta, a indukowanej polaryzowalności – co najmniej bazy aug-cc-pVQZ. W przypadku indukowanej pierwszej hiperpolaryzowalności konieczne staje się użycie bazy podwójnie rozszerzonej, przy czym baza d-aug-cc-pVDZ daje niewłaściwy znak obliczanej wielkości. Uwzględnienie poprawki na błąd superpozycji bazy pozwala natomiast uzyskać wiarygodne wyniki już w bazie aug-cc-pVDZ.

Przechodząc do analizy jakości wyników otrzymywanych przy użyciu pozostałych badanych baz funkcyjnych i z uwzględnieniem poprawki na błąd superpozycji bazy można zauważyć, że na poziomie przybliżenia MP2 bazy aug-pc-n ($n=1, 2$), ORP i LPol-n ($n=ds, dl, fs$) dają wartości indukowanego oddziaływaniem momentu dipolowego praktycznie identyczne z danymi referencyjnymi. Jednocześnie, bazy aug-pc-n nieco nie doszacowują wartość indukowanej polaryzowalności, a baza aug-pc-1 – również indukowanej pierwszej hiperpolaryzowalności. Wszystkie trzy zastosowane bazy LPol-n nieco nie doszacowują wartość indukowanej polaryzowalności, ale dają bliskie referencyjnym wyniki indukowanej oddziaływaniem pierwszej hiperpolaryzowalności. Wartości indukowanej oddziaływaniem polaryzowalności otrzymane w bazach LPol-dl i LPol-fs są bliższe wartościom obliczonym przy użyciu bazy d-aug-cc-pVQZ niż te otrzymane w bazie LPol-ds. Wszystkie trzy zastosowane bazy LPol-n dają wartość indukowanej pierwszej hiperpolaryzowalności identyczną z wartością referencyjną.

Baza ORP w przypadku wszystkich badanych indukowanych właściwości elektrycznych dała wyniki bliskie uzyskiwanym w bazie LPol-ds, przy zachowaniu mniejszej liczby funkcji. Ponadto, z uwagi na wzajemną kompensację błędów, wartości indukowanej oddziaływaniem polaryzowalności otrzymane w bazie ORP bez uwzględnienia poprawki na błąd superpozycji bazy są bliższe danym referencyjnym niż wartości otrzymane z jej uwzględnieniem, jak również niż wartości otrzymane w bazie LPol-ds. Analogiczny pozytywny efekt kompensacji błędów można zaobserwować dla indukowanej polaryzowalności obliczonej w bazie LPol-dl bez poprawki na błąd superpozycji bazy.

Podczas, gdy uwzględnienie poprawki na błąd superpozycji bazy pozwala na dokładne obliczenia indukowanych oddziaływaniem właściwości elektrycznych badanego kompleksu już w bazie aug-cc-pVDZ, całkowite właściwości elektryczne kompleksu trzeba wyznaczać w większej bazie: polaryzowalność co najmniej w bazie jakości d-aug-cc-pVDZ, zaś pierwszą hiperpolaryzowalność w bazie jakości d-aug-cc-pVTZ. Dobre przybliżenie wartości referencyjnych uzyskuje się w bazach LPol-n, ORP i aug-pc-n, z których wszystkie są mniejsze od bazy d-aug-cc-pVTZ.

Dla celów obliczeń właściwości indukowanych oddziaływaniem w większych badanych kompleksach, prowadzonych w przybliżeniu MP2, wybrane zostały bazy ORP, LPol-ds i LPol-dl, z uwagi na wysoką jakość uzyskiwanych przy ich użyciu wyników oraz ich stosunkowo niewielkie rozmiary. Analiza wyników otrzymanych dla trzech badanych kompleksów w przybliżeniu MP2 przy użyciu baz LPol-ds, LPol-dl i ORP i z uwzględnieniem poprawki na błąd superpozycji bazy ukazuje, że wszystkie trzy bazy funkcyjne dają praktycznie identyczne wartości badanych indukowanych oddziaływaniem właściwości elektrycznych i mogą być z powodzeniem stosowane do opisu wielkości tego typu. Przechodząc do analizy wielkości obliczonych właściwości indukowanych oddziaływaniem w poszczególnych kompleksach można zauważyć, że indukowany moment dipolowy, polaryzowalność i hiperpolaryzowalność wzrastają odpowiednio o około 0,45, 2 i 12 j.at. przy przejściu od kompleksu HF(HF)₂HF do (HF)₂(HF)₃(HF)₂. Dodanie kolejnych trzech cząsteczek fluorowodoru skutkuje wzrostem, odpowiednio, o kolejne 0,66, 3,4 i 22 j.at. Porównując obliczone wartości badanych właściwości indukowanych oddziaływaniem z wartościami otrzymanymi przy założeniu braku oddziaływań pomiędzy łańcuchami, dla wszystkich trzech badanych układów obserwuje się znaczne różnice.

Praca [H9] pozwoliła potwierdzić wysoką jakość wyników otrzymywanych w bazach ORP i LPol-n w przypadku obliczeń właściwości elektrycznych indukowanych oddziaływaniem w nieliniowych kompleksach zawierających wiązania wodorowe. Zarówno bazy LPol-n, jak i bazę ORP można polecić do regularnych obliczeń wielkości tego typu w podobnych układach.

Podsumowanie

Wynikiem omówionego cyklu prac są nowe bazy polaryzacyjne, pozwalające na prowadzenie dokładnych obliczeń liniowych i nieliniowych właściwości elektrycznych i właściwości optycznych cząsteczek nieoddziałujących, właściwości elektrycznych indukowanych oddziaływaniem w kompleksach zawierających wiązania wodorowe oraz energii oddziaływania w kompleksach van der Waalsa. Dzięki stosunkowo niewielkim rozmiarom proponowanych baz polaryzacyjnych możliwa jest redukcja nakładów obliczeniowych i wzrost rozmiaru układów, których właściwości elektryczne i optyczne można badać z dużą dokładnością. Tym samym prezentowane tu bazy polaryzacyjne stanowią konkurencję dla dużych i elastycznych baz tradycyjnie stosowanych w obliczeniach wielkości tego typu i mogą być polecane międzynarodowemu środowisku naukowemu do rutynowych zastosowań. Moje dalsze plany badawcze związane z rozwojem baz funkcyjnych koncentrują się na próbie generacji baz polaryzacyjnych dla cięższych atomów. W chwili obecnej trwają testowe obliczenia właściwości molekularnych prowadzone z zastosowaniem bazy ORP otrzymanej dla pierwiastków trzeciego okresu, a także prace nad elastycznymi bazami zaprojektowanymi do obliczeń właściwości elektrycznych związków metali przejściowych.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Moje zainteresowania naukowo-badawcze w dużej mierze koncentrują się na zagadnieniu generacji baz funkcyjnych zaprojektowanych do obliczeń właściwości konkretnego typu oraz obliczeniach liniowych i nieliniowych właściwości elektrycznych, wśród nich właściwości indukowanych oddziaływaniem zarówno w obrębie kompleksów van der Waalsa, jak i kompleksów zawierających wiązania wodorowe. W dalszych akapitach przedstawię najciekawsze moim zdaniem wątki badawcze podejmowane przeze mnie po uzyskaniu stopnia naukowego doktora, a nie wchodzące w skład osiągnięcia habilitacyjnego.

Jednym z podejmowanych przeze mnie tematów jest zagadnienie energii oddziaływania oraz indukowanych oddziaływaniem właściwości elektrycznych kompleksów van der Waalsa. Prace [60,61] zostały poświęcone badaniu tych wielkości w przypadku kompleksu tlenek węgla–neon. Ich wyznaczenie pozwoliło na oszacowanie dla tego układu drugich współczynników wirialnych: dla ciśnienia, przenikalności dielektrycznej oraz dla refrakcji, przy czym wartości dwóch ostatnich wielkości były dla tego układu dotąd niedostępne w literaturze [60]. Energia oddziaływania została obliczona w przybliżeniu CCSD(T) z bazą d-aug-cc-pVTZ-3s3p2d1f1g, a otrzymana powierzchnia energii oddziaływania porównana z danymi literaturowymi [62,63], ukazując dużą zgodność z przedstawionymi w pracy [62] wynikami autorstwa McBane’a i Cybulskiego oraz dość znaczne różnice w stosunku do wyników prezentowanych w pracy [63] autorstwa Moszyńskiego i współpracowników. Indukowane oddziaływaniem moment dipolowy i polaryzowalność obliczono w pracy [60] w przybliżeniu CCSD z tą samą bazą funkcyjną, co energię oddziaływania. Otrzymane na podstawie tak uzyskanych wyników *ab initio* wartości drugiego współczynnika wirialnego dla ciśnienia są bliskie wartościom eksperymentalnym dostępnym w literaturze. W przypadku pozostałych współczynników prezentowane w pracy [60] wartości są pierwszymi ich oszacowaniami. Z uwagi na wysoki poziom teorii zastosowany w omawianych badaniach można przewidywać, że są one dobrym przybliżeniem nieznanymi wartości eksperymentalnych.

Celem pracy [61] była redukcja kosztu obliczeń indukowanych właściwości elektrycznych kompleksu tlenek węgla–neon poprzez zastosowanie baz LPol-n, bazy aug-pc-2 oraz baz SVPD i TZVPD, jak również tych samych baz rozszerzonych o zestaw 3s3p2d1f1g funkcji typu *midbond*. Na podstawie analizy wyników obliczeń indukowanych oddziaływaniem: momentu dipolowego i polaryzowalności, przeprowadzonych dla trzech różnych geometrii badanego kompleksu, wybrane zostały bazy funkcyjne: LPol-fs-3s3p2d1f1g, aug-pc-2-3s3p2d1f1g, TZVPD-3s3p2d1f1g oraz aug-cc-pVTZ-3s3p2d1f1g, z pomocą których wyznaczono powierzchnie indukowanych właściwości elektrycznych. Powierzchnie te, wraz z powierzchnią energii oddziaływania otrzymaną w przybliżeniu CCSD(T)/d-aug-cc-pVTZ-3s3p2d1f1g w pracy [60], zostały następnie użyte w obliczeniach drugich współczynników wirialnych badanego układu dla przenikalności dielektrycznej oraz dla refrakcji. Otrzymane wyniki zostały porównane z danymi referencyjnymi pochodzącymi z pracy [60].

Największą zgodność pomiędzy otrzymanymi w pracy [61] wartościami współczynnika wirialnego dla refrakcji a danymi referencyjnymi zaczerpniętymi z pracy [60] zaobserwowano w przypadku bazy LPol-fs-3s3p2d1f1g. Pozostałe użyte bazy prowadzą do nieco większych różnic, wzrastających w szeregu TZVPD-3s3p2d1f1g < aug-pc-2-3s3p2d1f1g < aug-cc-pVTZ-3s3p2d1f1g. W przypadku drugiego współczynnika wirialnego dla przenikalności dielektrycznej wyniki najbliższe referencyjnym wartościom d-aug-cc-pVTZ-3s3p2d1f1g uzyskano w bazie TZVDP-3s3p2d1f1g, podczas gdy dokładność wyników otrzymywanych w przypadku pozostałych badanych baz funkcyjnych okazała się mocno zależeć od wartości temperatury. Każda z testowanych baz o zredukowanych rozmiarach okazała się być dobrą alternatywą dla więk-

szej od nich bazy d-aug-cc-pVTZ-3s3p2d1f1g, co pozwala polecić je do obliczeń indukowanych oddziaływaniem właściwości elektrycznych badanego kompleksu van der Waalsa.

Jestem również współautorką prac przedstawiających dokładne badania kalibracyjne baz LPol-n przeprowadzone dla przypadku statycznych i dynamicznych właściwości elektrycznych cząsteczek nieoddziałujących na poziomie przybliżenia CCSD [27] oraz przy użyciu hierarchii przybliżeń CCS, CC2 i CC3 [28]. Obliczenia statycznych i dynamicznych polaryzowalności przeprowadzone metodą CCSD dla dziesięciu starannie wybranych cząsteczek testowych w rosnących rozmiarów bazach Dunninga, do bazy d-aug-cc-pV5Z włącznie, jak również obliczenia statycznych i dynamicznych pierwszych hiperpolaryzowalności czterech spośród tych układów, przeprowadzone w bazach do t-aug-cc-pVQZ włącznie, pozwoliły wyznaczyć bardzo dokładne wartości referencyjne omawianych właściwości elektrycznych [27]. Wyniki otrzymane dla badanych układów w bazach LPol-n porównano z wartościami referencyjnymi oraz danymi otrzymanymi z obliczeń przeprowadzonych w bazach aug-pc-n (n=1, 2) Jensena oraz SVPD i TZVPD Rappoport i Furche.

Jako optymalne dla celów obliczeń polaryzowalności układów nieoddziałujących w przybliżeniu CCSD wskazane zostały bazy LPol-ds i TZVPD, gwarantujące istotną redukcję kosztu obliczeń przy zachowaniu dużej dokładności wyników, oraz baza aug-pc-2, w której koszt obliczeń jest większy, ale która jednocześnie daje wśród baz małych i średnich rozmiarów najlepszą zgodność z danymi referencyjnymi. W przypadku pierwszej hiperpolaryzowalności obliczanej metodą CCSD najlepszą wśród małych i średnich baz funkcyjnych okazała się być baza LPol-ds, dająca wyniki stosunkowo bliskie uzyskiwanym w znacznie od niej większej bazie d-aug-cc-pVTZ. Innymi bazami, które można polecić do obliczeń pierwszej hiperpolaryzowalności metodą CCSD, są bazy LPol-dl, -fs i aug-pc-2 [27].

Zastosowanie średnich rozmiarów baz funkcyjnych w obliczeniach statycznych i dynamicznych polaryzowalności w przybliżeniach CCS, CC2 i CC3 pozwoliło wskazać optymalne bazy dla każdej z tych metod [28]. Obliczenia prowadzone były dla siedmiu spośród badanych w pracy [27] cząsteczek testowych w rosnących rozmiarów bazach Dunninga, w bazach LPol-n (n=ds dl, fs, fl), aug-pc-n (n=1, 2), SVPD i TZVPD. Wartości referencyjne otrzymano w bazie d-aug-cc-pV5Z (przybliżenia CCS i CC2) oraz aug-cc-pV5Z (przybliżenie CC3). Wymagania odnośnie bazy funkcyjnej w przypadku metody CCS są niższe niż dla pozostałych metod – już baza SVPD gwarantuje wyniki stosunkowo bliskie otrzymywanym w największej zastosowanej bazie Dunninga. Użycie nieco tylko większej od SVPD bazy aug-pc-1 pozwoliło na bardzo dużą poprawę jakości wyników. Dalsze zwiększanie rozmiarów bazy na poziomie przybliżenia CCS nie dało istotnej poprawy dokładności wyników.

Szczególnie atrakcyjną dla celów obliczeń polaryzowalności okazała się być baza aug-pc-2, która dla całej dyskutowanej hierarchii metod dała wyniki jakości zbliżonej do uzyskiwanych w bazie aug-cc-pVQZ, pomimo posiadania rozmiarów blisko o połowę od niej mniejszych. Bazy LPol-ds i LPol-dl pozwoliły w ogólności otrzymać wyniki bardziej zgodne z referencyjnymi niż większa od nich baza aug-cc-pVTZ i można je polecić do regularnych obliczeń polaryzowalności większych układów, prowadzonych w przybliżeniach CC2, CCSD i CC3. Baza TZVPD daje wyniki podobnej jakości, co bazy LPol-ds i -dl – wyjątkiem jest tu przybliżenie CCS, w którym błąd obliczony dla bazy TZVPD jest znacznie większy niż dla baz LPol-n [28].

W ramach innego studium, mniejsze spośród baz polaryzacyjnych: bazy Pol i ZPol, jak również baza aug-pc-1, rozszerzone o odpowiednio dobrane zestawy funkcji typu *midbond*, zostały wykorzystane w obliczeniach energii oddziaływania kompleksów węglowodorów aromatycznych: benzenu, naftalenu i antracenu z argonem, prowadzonych w przybliżeniu CCSD(T)

[64]. Powierzchnia energii oddziaływania otrzymana dla kompleksu benzen–argon w bazie (Z)Pol-3s3p2d1f1g jest bardzo zbliżona do referencyjnej powierzchni prezentowanej w pracy [65], a pochodzącej z obliczeń w bazie aug-cc-pVTZ-3s3p2d1f1g. Baza aug-pc-1 rozszerzona o funkcje typu *midbond* dała natomiast powierzchnię znacznie różniącą się od referencyjnej. W przypadku pozostałych dwóch badanych kompleksów nie istnieją dokładne dane referencyjne pochodzące z obliczeń metodą CCSD(T), tym niemniej jednak na podstawie przeprowadzonego dla tych układów studium zbieżności energii oddziaływania w różnych bazach funkcyjnych oraz obliczonych dla kompleksu naftalen–argon powierzchni energii oddziaływania można wnioskować, że bazy (Z)Pol i aug-pc-1, w połączeniu z odpowiednio dobranym zestawem funkcji typu *midbond*, pozwalają na dokładne obliczenia energii oddziaływania większych kompleksów van der Waalsa.

Bardzo ciekawym w mojej ocenie jest również projekt dotyczący zastosowania bazy ORP w obliczeniach skręcalności właściwej cząsteczek konformacyjnie elastycznych [66]. Dzięki współpracy z prof. Christianem Henriksenem, który w trakcie tego projektu opracował model systematycznej generacji parametrów geometrycznych badanych układów jako punktów startowych dla celów optymalizacji, możliwym stało się bardzo dokładne poszukiwanie stabilnych konformacji analizowanych cząsteczek. W efekcie badania setek punktów startowych dla każdego z rozpatrywanych układów, otrzymano od trzech do dziewiętnastu stabilnych konformerów, dla których następnie przeprowadzono obliczenia skręcalności optycznej w przybliżeniu DFT/B3LYP przy zastosowaniu rosnących rozmiarów baz Dunninga oraz zaprojektowanej do obliczeń tej wielkości fizycznej bazy ORP. Baza ORP okazała się dawać dla badanych konformacyjnie elastycznych układów wartości skręcalności właściwej bardzo bliskie otrzymywanym w znacznie większych od niej bazach aug-cc-pVTZ i aug-cc-pVQZ, co potwierdziło jej przydatność w obliczeniach skręcalności właściwej cząsteczek konformacyjnie elastycznych. Praca [66] jest najprawdopodobniej najdokładniejszym jak dotąd teoretycznym studium skręcalności właściwej badanych układów, a jednocześnie pierwszą pracą przewidującą skręcalność właściwą badanych w niej 1-azydoalkoholi.

W moich pracach pojawia się także wątek oddziaływań w kompleksach o znaczeniu biologicznym oraz obliczeń przesunięć chemicznych widm ^1H NMR wybranych związków organicznych [67-72]. Spośród tych prac chciałabym krótko przybliżyć wyniki badań teoretycznych przedstawionych w pracy [71]. Podjęto się w niej oszacowania energii oddziaływania i energii wiązania kompleksu jednego z proponowanych tam potencjalnych leków pochodnych tiazolu z β -cyklodekstryną. Z uwagi na budowę cyklodekstryn, posiadających kształt toroidalny z hydrofobową wnęką mogącą pomieścić średnich rozmiarów cząsteczki organiczne i hydrofilową powierzchnią zewnętrzną, kompleksy tego typu mogą stać się nowymi nośnikami leków [73]. W pracy [71] rozpatrywano cztery różne wzajemne orientacje cząsteczki leku i β -cyklodekstryny tworzących badany kompleks, przy czym jako startowe parametry geometryczne β -cyklodekstryny przyjęto parametry prezentowane w pracy [73]. Optymalizację geometrii kompleksu przeprowadzono w przybliżeniu DFT/B3LYP z bazą 6-31G**. Opierając się na wynikach pracy [74] energie oddziaływania i wiązania zostały otrzymane metodą DFT z funkcjonałem korelacyjno-wymiennym M06-2X. Duże rozmiary badanych układów sprawiły, że obliczenia energii oddziaływania zostały przeprowadzone w niewielkich bazach 6-31G** i 6-311G**. Otrzymane wartości energii oddziaływania i wiązania są rzędu, odpowiednio, 17–27 kcal/mol i 9–19 kcal/mol, zatem oddziaływanie pomiędzy składowymi kompleksu jest stosunkowo silne. Największe wartości energii oddziaływania i wiązania uzyskano dla kompleksu, w którym atom fluoru występujący w cząsteczce leku jest skierowany ku szerszemu pierścieniowi β -cyklodekstryny, a pierścień tiazolu ku węższemu. Utworzenie

stabilnego kompleksu badanych w pracy [71] leków z β -cyklodekstrynami mogłoby pozwolić na zwiększenie ich biodostępności [73].

Wiele spośród omówionych tu projektów pozwala wytyczyć nowe ciekawe kierunki badań. Interesują mnie kwestie generacji jeszcze efektywniejszych baz funkcyjnych, w tym baz dla metali przejściowych, uwzględnienia wpływu rozpuszczalnika na otrzymywane wartości skręcalności właściwej, możliwości zastosowania nowych baz polaryzacyjnych w obliczeniach parametrów widm magnetycznego rezonansu jądrowego i dichroizmu kołowego, czy wreszcie temat oddziaływań w dużych kompleksach o znaczeniu biologicznym.

Bibliografia

Prace z cyklu habilitacyjnego:

- [H1] A. Baranowska, A. J. Sadlej, *J. Comput. Chem.* 31, 552 (2010).
- [H2] A. Baranowska, B. Fernández, A. J. Sadlej, *Theor. Chem. Acc.* 128, 555 (2011).
- [H3] A. Baranowska-Łączkowska, B. Fernández, R. Zalesny, *J. Comput. Chem.* 34, 275 (2013).
- [H4] A. Baranowska, S. Bouzón Capelo, B. Fernández, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 13586 (2010).
- [H5] A. Baranowska-Łączkowska, B. Fernández, *J. Comput. Chem.* 35, 199 (2014).
- [H6] A. Baranowska-Łączkowska, K. Z. Łączkowski, B. Fernández, *J. Chem. Phys.* 136, 024302 (2012).
- [H7] A. Baranowska-Łączkowska, K. Z. Łączkowski, *J. Comput. Chem.* 34, 2006 (2013).
- [H8] A. Baranowska-Łączkowska, *Int. J. Quantum Chem.* 116, 1084 (2016).
- [H9] A. Baranowska-Łączkowska, B. Fernández, *Mol. Phys.* 113, 3362 (2015).

Pozostałe cytowane prace:

- [1] G. Chałasiński, M. M. Szczeńsiak, *Chem. Rev.* 94, 1723 (1994).
- [2] T. H. Dunning, *J. Phys. Chem.* 90, 1007 (1989).
- [3] R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* 96, 6796 (1992).
- [4] D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 98, 1358 (1993).
- [5] P. Sałek, T. Helgaker, O. Vahtras, H. Ågren, D. Jonsson, J. Gauss, *Mol. Phys.* 103, 439 (2005).
- [6] M. Pecul, F. Pawłowski, P. Jørgensen, A. Köhn, C. Hättig, *J. Chem. Phys.* 124, 114101 (2006).
- [7] G. Maroulis, A. Haskopoulos, *Chem. Phys. Lett.* 358, 64 (2002).
- [8] A. Zawada, A. Kaczmarek-Kędziera, W. Bartkowiak, *J. Mol. Model.* 18, 3073 (2012).
- [9] A. J. Sadlej, *Chem. Phys. Lett.* 47, 50 (1977).
- [10] A. J. Sadlej, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 53, 1995 (1988).
- [11] A. J. Sadlej, *Theor. Chim. Acta* 79, 123 (1991).
- [12] Z. Benkova, A. J. Sadlej, R. E. Oakes, S. E. J. Bell, *J. Comput. Chem.* 26, 145 (2005).
- [13] Z. Benkova, A. J. Sadlej, R. E. Oakes, S. E. J. Bell, *Theor. Chem. Acc.* 113, 238 (2005).
- [14] R. E. Oakes, S. E. J. Bell, Z. Benkova, A. J. Sadlej, *J. Comput. Chem.* 26, 154 (2005).
- [15] A. Baranowska, M. Siedlecka, A. J. Sadlej, *Theor. Chem. Acc.* 118, 959 (2007).
- [16] T. Pluta, A. J. Sadlej, *Chem. Phys. Lett.* 297, 391 (1998).
- [17] T. Pluta, A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* 114, 136 (2001).

- [18] F. B. van Duijneveldt, IBM Research Report No. RJ 945 (1971).
- [19] A. Baranowska, A. J. Sadlej, *Chem. Phys. Lett.* 398, 270 (2004).
- [20] J. Stiehler, J. Hinze, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 28, 4055 (1995).
- [21] J. Kobus, *Comp. Lett.* 3, 71 (2007).
- [22] G. Maroulis, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 633, 177 (2003).
- [23] G. Maroulis, *J. Chem. Phys.* 118, 2673 (2003).
- [24] G. Maroulis, *J. Phys. Chem.* 100, 13466 (1996).
- [25] M. Pecul, A. Rizzo, *J. Chem. Phys.* 116, 1259 (2002).
- [26] M. Pecul, *Chem. Phys. Lett.* 404, 217 (2005).
- [27] A. Baranowska-Łączkowska, J. Chmielewska, F. Pawłowski, A. Rizzo, *Mol. Phys.* 111, 1462 (2013).
- [28] A. Baranowska-Łączkowska, B. Fernández, A. Rizzo, F. Pawłowski, *Mol. Phys.* 113, 1786 (2015).
- [29] A. Baranowska, A. Zawada, B. Fernández, W. Bartkowiak, D. Kędziera, A. Kaczmarek-Kędziera, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 852 (2010).
- [30] I. J. Kurnig, M. M. Szczesniak, S. Scheiner, *J. Phys. Chem.* 90, 4253 (1986).
- [31] H. Partridge, *J. Chem. Phys.* 90, 1043 (1989).
- [32] H. Partridge, *J. Chem. Phys.* 87, 6643 (1987).
- [33] J. F. Ogilvie, F. Y. H. Wan, *J. Mol. Struct.* 273, 277 (1992).
- [34] J. F. Ogilvie, F. Y. H. Wan, *J. Mol. Struct.* 291, 313 (1993).
- [35] B. Fernández, H. Koch, *J. Chem. Phys.* 109, 10255 (1998).
- [36] R. Moszyński, T. G. A. Heijmen, A. van der Avoird, *Chem. Phys. Lett.* 247, 440 (1995).
- [37] S. M. Cybulski, R. R. Toczyłowski, *J. Chem. Phys.* 111, 10520 (1999).
- [38] C. Hättig, J. L. Cacheiro, B. Fernández, A. Rizzo, *Mol. Phys.* 101, 1983 (2003).
- [39] J. López Cacheiro, B. Fernández, D. Marchesan, S. Coriani, C. Hättig, A. Rizzo, *Mol. Phys.* 102, 101 (2004).
- [40] R. A. Aziz, *J. Chem. Phys.* 99, 4518 (1993).
- [41] A. Rizzo, C. Hättig, B. Fernández, H. Koch, *J. Chem. Phys.* 117, 2609 (2002).
- [42] F. Jensen, *J. Chem. Phys.* 117, 9234 (2002).
- [43] R. A. Aziz, A. R. Janzen, M. R. Moldover, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1586 (1995).
- [44] T. Korona, H. L. Williams, R. Bukowski, B. Jeziorski, K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* 106, 5109 (1997).
- [45] C. R. Munteanu, J. L. Cacheiro, B. Fernández, *J. Chem. Phys.* 120, 9104 (2004).
- [46] S. Woźniak, *Mol. Phys.* 80, 355 (1993).
- [47] S. Woźniak, *Mol. Phys.* 94, 789 (1998).
- [48] S. Woźniak, *Opt. Commun.* 172, 85 (1999).
- [49] A. Baranowska, A. Rizzo, S. Coriani, *Mol. Phys.* 104, 2173 (2006).
- [50] A. Baranowska, A. Rizzo, B. Jansík, S. Coriani, *J. Chem. Phys.* 125, 054107 (2006).
- [51] D. Rappoport, F. Furche, *J. Chem. Phys.* 133, 134105 (2010).
- [52] E. Giorgio, C. Rosini, R. G. Viglione, R. Zanasi, *Chem. Phys. Lett.* 376, 452 (2003).
- [53] M. C. Tam, N. J. Russ, T. D. Crawford, *J. Chem. Phys.* 121, 3550 (2004).
- [54] T. B. Pedersen, J. Kongsted, T. D. Crawford, K. Ruud, *J. Chem. Phys.* 130, 034310 (2009).
- [55] A. Baranowska, K. Z. Łączkowski, A. J. Sadlej, *J. Comput. Chem.* 31, 1176 (2010).
- [56] T. J. Mach, T. D. Crawford, *J. Phys. Chem. A* 115, 10045 (2011).
- [57] M. Srebro, N. Govind, W. A. de Jong, J. Autschbach, *J. Phys. Chem. A* 115, 10930 (2011).

- [58] A. Schafer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* 97, 2571 (1992).
- [59] F. Jensen, *J. Chem. Theory Comput.* 4, 719 (2008).
- [60] A. Baranowska, B. Fernández, A. Rizzo, B. Jansik, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 9871 (2009).
- [61] A. Baranowska-Łączkowska, B. Fernández, A. Rizzo, B. Jansik, *Mol. Phys.* 110, 2503 (2012).
- [62] G. C. McBane, S. M. Cybulski, *J. Chem. Phys.* 110, 11734 (1999).
- [63] R. Moszyński, T. Korona, P. E. S. Wormer, A. van der Avoird, *J. Phys. Chem. A* 101, 4690 (1997).
- [64] H. Cybulski, A. Baranowska-Łączkowska, C. Henriksen, B. Fernández, *J. Phys. Chem. A* 118, 10288 (2014).
- [65] S. Bouzón Capelo, B. Fernández, H. Koch, P. M. Felker, *J. Phys. Chem. A* 113, 5212 (2009).
- [66] A. Baranowska-Łączkowska, K. Z. Łączkowski, C. Henriksen, B. Fernández, M. Kozak, S. Zielińska, *RSC Adv.* 6, 19897 (2016).
- [67] K. Z. Łączkowski, K. Misiura, M. Świtalska, J. Wietrzyk, A. Baranowska-Łączkowska, B. Fernández, A. Paneth, T. Plech, *Anti-Cancer Agents Med. Chem.* 14, 1271 (2014).
- [68] K. Z. Łączkowski, K. Motylewska, A. Baranowska-Łączkowska, A. Biernasiuk, K. Misiura, A. Malm, B. Fernández, *J. Mol. Struct.* 1108, 427 (2016).
- [69] K. Z. Łączkowski, A. Biernasiuk, A. Baranowska-Łączkowska, K. Misiura, A. Malm, T. Plech, A. Paneth, *Med. Chem.* 12, 553 (2016).
- [70] K. Z. Łączkowski, M. Świtalska, A. Baranowska-Łączkowska, T. Plech, A. Paneth, K. Misiura, J. Wietrzyk, B. Czaplińska, A. Mrozek-Wilczkiewicz, K. Malarz, R. Musioł, I. Grela, *J. Mol. Struct.* 1119, 139 (2016).
- [71] K. Z. Łączkowski, A. Biernasiuk, A. Baranowska-Łączkowska, S. Zielińska, K. Sałat, A. Furgała, K. Misiura, A. Malm, *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* 31 (S2), 24 (2016).
- [72] A. Baranowska-Łączkowska, K. Z. Łączkowski, B. Fernández, M. Vilas-Varela, S. Collazos, *Mol. Phys.* DOI: 10.1080/00268976.2016.1275858.
- [73] E. Troche-Pesqueira, I. Pérez-Juste, A. Navarro-Vázquez, M. M. Cid, *RSC Adv.* 3, 10242 (2013).
- [74] K. Z. Łączkowski, Ż. Czyżnikowska, R. Zalesny, A. Baranowska-Łączkowska, *Struct. Chem.* 24, 1485 (2013).

Angelika Baranowska-Łączkowska